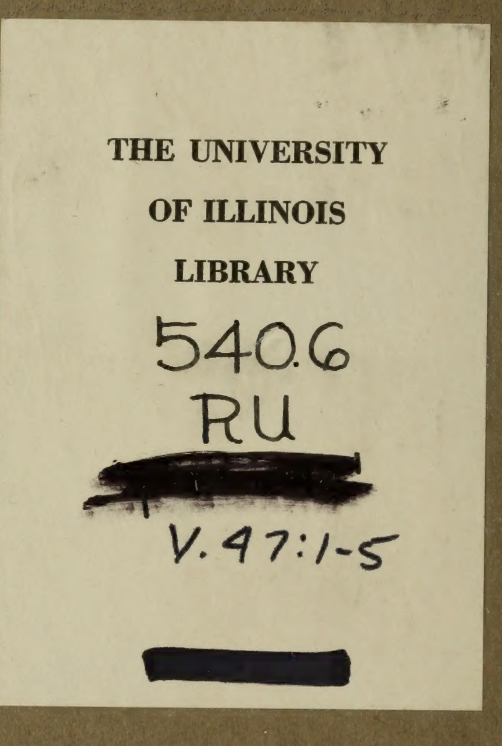

THE UNIVERSITY
OF ILLINOIS
LIBRARY
540.6
RU
[redacted]
V.47:1-5
[redacted]

ЖУРНАЛЪ

РУССКАГО

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАГО ОБЩЕСТВА.

Томъ XLVII.

ЖУРНАЛЪ

РУССКАГО

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАГО ОБЩЕСТВА

ПРИ

Императорскомъ Петроградскомъ Университетѣ.

Съ 1869 по 1900 годъ подъ редакціей Н. А. Меншуткина.

Часть химическая.

Томъ XLVII.

Изданъ подъ редакціей **Ал. Фаворскаго.**

Часть первая.

[Общій отдѣлъ; первый отдѣлъ, вып. 1—5 (стр. I—XXXIX и 1—1312)].

ПЕТРОГРАДЪ.

Типо-литографія М. П. Фроловой, Галерная, 6.

1915.

Оглавленіе перваго отдѣла XLVII тома.

СТРАН.

СТРАН.

СТРАН.

СТРАН.

Перечень докладовъ, помѣщенныхъ въ протоколахъ засѣданій Отд. Химіи Р. Ф.-Х. О., напечатанныхъ въ XLVII томѣ журнала.

СТРАН.

Списокъ сообщеній, сдѣланныхъ въ 195—203 засѣданіяхъ Отдѣленія Химіи Общества Любителей Естествознанія, Антропологіи и Этнографіи.

Закончены печатаніемъ:

СТРАНИЦЫ.	
1 — 216	14 февраля 1915 г.
217 — 500	10 апрѣля „
501 — 786	20 мая „
787 — 1036	12 іюля „
1037 — 1312	24 іюля „
1313 — 1570	27 сентября „
1571 — 1810	8 ноября „
1811 — 2034	17 декабря „
2035 — 2254	18 января 1916 г.

Алфавитный указатель къ первому отдѣлу XLVII тома.

(Цифры, напечатанныя жирнымъ шрифтомъ, относятся къ протокольнымъ рефератамъ. Сообщенія, для которыхъ въ протоколѣ помѣщены одни заглавія, *введены только въ именной, но не въ предметный указатель* и страницы къ нимъ относящіяся напечатаны *курсивомъ*).

Для органическихъ соединеній имѣется указатель по эмпирическимъ формуламъ, составленный по системѣ „Лексикона Органич. Соединеній“ Рихтера. Формулы классифицируются прежде всего по числу углеродныхъ атомовъ въ частицѣ, далѣе по числу другихъ, кромѣ C, входящихъ въ составъ формулы элементовъ.

Число входящихъ въ составъ формулы атомовъ углерода обозначается на верху каждой страницы указателя арабской цифрой, а число другихъ, кромѣ C, входящихъ въ формулу элементовъ — цифрой римской. Такимъ образомъ 2 III обозначаетъ, что дѣло идетъ объ орган. соединеніяхъ, въ составъ частицы которыхъ входитъ C_2 и, кромѣ того, три какихъ либо элемента; въ эту рубрику, напр., будутъ отнесены соединенія $C_2H_7O_3P$, $C_2O_4N_2Br$ и т. д. Въ каждомъ такомъ отдѣлѣ, обозначаемомъ комбинаціей арабской и римской цифръ, соблюдается порядокъ введенія въ формулу къ C элементовъ и для каждаго вводимаго элемента порядокъ по числу вводимыхъ атомовъ. Порядокъ введенія элементовъ такой: H,O,N,Cl,Br,J,Fl,S,P, а затѣмъ остальные элементы по алфавиту принятыхъ для нихъ въ формулахъ обозначеній.

Соли органич. кислотъ и большинство эфировъ ихъ надо искать при формулахъ кислотъ. Эфиры неорган. кислотъ даны каждый отдѣльно.

Mg- и Zn-органич. соединенія показаны при формулахъ соотв. галоидныхъ соединеній.

Соли органическихъ основаній даны при формулахъ свободн. органич. основаній.

Соли четырехзамѣщенныхъ аммоніевъ и діазосоединеній при формулахъ ихъ гидратовъ окисей.

Оксимы, фенилгидразоны, семикарбазоны и др. подобн. соединенія даны при формулахъ соотвѣтствующихъ алдегидовъ и кетоновъ.

Названія органич. соединеній приводятся въ указатель тѣ, которыя имъ даются авторами статей.

Въ предметный указатель введены полностью, съ указаніемъ стр., авторовъ и т. д.: 1) всѣ неорганич. соединенія; 2) группы соединеній органич. и неорганич.; 3) тѣ органич. соедин., для которыхъ не установлено эмпир. формулъ (напр. крахмалъ и т. д.); 4) заглавія всѣхъ статей и рефератовъ (исключенія см. выше) въ различныхъ видоизмѣненіяхъ [1]).

Названія отд. органич. соединеній, для которыхъ установлена опредѣленная эмпир. формула, въ предметный указатель не введены, и ихъ надо искать прямо въ указателѣ по эмпир. формуламъ.

---

[1]) Всѣ заглавія для уменьшенія объема указателя при этомъ упрощены и напр. заголовки: „О перекиси бериллія“, „Къ ученію объ адсорпціи“ надо искать на слова „Бериллій“, „Адсорпція“ и т. д. Въ то же время одинъ и тотъ-же заголовокъ отнесенъ на нѣсколько, наиболѣе важныхъ, встрѣчающихся въ немъ словъ; напр., заголовокъ „Электропроводность сплавовъ мѣди съ мышьякомъ“ можно найти въ словахъ: „Электропроводность“, „Сплавы“, „Мѣдь“, „Мышьякъ“.

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ.

Errata.

Въ именномъ указателѣ, на стр. XXV, въ правомъ столбцѣ между 22 и 23 строками снизу надо вставить:

фонъ-Веймарнъ, П. П. и Каганъ, І. Б. Матеріалы по эксперим. дисперсоидол. Ст. IV. Дисперсныя системы хлорной мѣди въ бензолѣ, 2215,

а въ правомъ столбцѣ стр. XXVI между 21 и 22 строкой сверху надо вставить:

Каганъ, І. Б., см. фонъ-Веймарнъ, П. П.

Указатель органическихъ соединенiй по эмпирическимъ формуламъ.

Группа C_1.

1. III.

Группа C_2.

2. I.

2. II.

2. III.

Группа C_3.

3. II.

Группа C_4.

4. I.

4. II.

4. III.

Группа C_5.

5. I.

5. II.

5. III.

Группа C_6.

6. I.

6. II.

6. III.

Группа C_7.

7. II.

7. III.

Группа C_8.

8. I.

C_8H_{12} Димеръ эритрена, его диполимеризація, **И. Остромысленскій**, 1950.

C_8H_{14} *м*-Ксилолъ, взаимодѣйствіе съ хлористымъ бензоиломъ въ присутствіи нѣкоторыхъ галоидныхъ металловъ второй группы, **Б. Меншуткинъ**, 1853.

8. II.

C_8H_8O Ацетофенонъ и $SbBr_3$, плавкость и внутренніе треніе, **Н. Курнаковъ, Д. Кротковъ** и **М. Османъ**, 581.

$C_8H_{11}N$ Коллидинъ, вызываемое имъ превращеніе малеиновой к., **О. Луцъ**, 1559.

$C_8H_{12}O_2$ Диметилдигидрорезорцинъ, возстановленіе, **А. Успенскій**, 742.

$C_8H_{14}N_2$ Продуктъ уплотненія этилендиамина съ метилацетилацетономъ **Н. Розановъ**, 612.

$C_8H_{16}O_2$ Диметилъ (1,1) циклогександіолъ (3,5), полученіе возстановленіемъ диметилдигидрорезорцина, **А. Успенскій**, 742.

Группа C_9.

9. I.

C_9H_{12} Пропилбензолъ, полученіе при дѣйствіи Na на бромгидринъ этилфенилкарбинола, **А. Лѣпинъ** и **В. Рейхъ**, 155.

C_9H_{16} Камфениланъ, полученіе (428), нитрованіе (429), **С. Наметкинъ** и **А. Хухрикова**.

9. II.

$C_9H_{11}Br$ Бромгидринъ этилфенилкарбинола, его полученіе (153), дѣйствіе на него Na (154), **А. Лѣпинъ** и **В. Рейхъ**.

$C_9H_{12}O$ Этилфенилкарбинолъ, его синтезъ (153), его бромированіе (153), **А. Лѣпинъ** и **В. Рейхъ**.

$C_9H_{14}O$ [1]) Камфенилонъ, полученіе его гидразона (427), полученіе его озона (428), **С. Наметкинъ** и **А. Хухрикова**.

[2]) α-Камфенилонъ и β-изокамфенилонъ, полученіе и свойства, **С. Наметкинъ** и **А. Хухрикова**, 430.

$C_9H_{14}O_2$ Триметилдигидрорезорцинъ, возстановленіе, **А. Успенскій**, 744.

$C_9H_{14}O_4$ 1) Апокамфорная к., полученіе при нитрованіи изоборнилана и свойства, **С. Наметкинъ** и **Л. Абакумовская**, 1606.

2) Апофенхокамфорная к., полученіе и свойства, (432); къ ея характеристикѣ (1801), **С. Наметкинъ** и **А. Хухрикова**.

$C_9H_{17}N$ β-Камфениламинъ, полученіе и свойства, **С. Наметкинъ** и **А. Хухрикова**, 431.

$C_9H_{18}O_2$ Триметилъ (1,1,2) гександіолъ (3,5), полученіе возстановленіемъ соотв. дегидрорезорцина, **А. Успенскій**, 744.

9. III.

$C_9H_8ON_2$ $\alpha_1\alpha$-Дипиррилкетонъ, полученіе изъ α-пирролкарбоновой к., (171), полученіе изъ магній-орган. соединенія пиррола и фосгена (174), **В. Челинцевъ** и **Д. Скворцовъ**.

$C_9H_{15}O_2N$ Нитрокамфениланы, полученіе (429, 430), возстановленіе (431), окисленіе (431, 432), **Є. Наметкинъ** и **А. Хухрикова**.

Группа C_{10}.

10. I.

$C_{10}H_8$ Нафталинъ, внутреннее треніе его системъ съ нитробензоломъ (563), съ динитробензолами (564, 565), съ тринитробензоломъ (564, 567), **Н. Курнаковъ**, **Д. Кротновъ** и **М. Оксманъ**; нафталинъ и $SbCl_3$, плавкость и внутр. треніе, **Н. Курнаковъ**, **Д. Кротковъ** и **М. Оксманъ**, 571.

$C_{10}H_{16}$ 1) Аллил-3-метил-1-циклогексенъ-3, полученіе и свойства, **М. Зайцевъ**, 2129.

2) Фенхенъ, полученіе и гидрогенизація, **С. Наметкинъ** и **Л. Абакумовская**, 1603.

3) Природный мирценъ, превращеніе въ изопренъ, **И. Остромысленскій**, 1958.

4) β-Мирценъ, полученіе и превращеніе въ каучукъ, **И. Остромысленскій** и **Ф. Кошелевъ**, 1928; **И. Остромысленскій**, 1941.

5) Димеры изопрена, ихъ деполимеризація, **И. Остромысленскій**, 1950.

$C_{10}H_{18}$ 1) Камфанъ, полученіе (410), дѣйствія азотной к., (411, 413), **С. Наметкинъ**, **М. Добровольская** и **М. Опарина**.

2) Изокамфанъ, полученіе (418), нитрованіе (419), окисленіе (421), **С. Наметкинъ** и **Л. Абакумовская**.

3) Фенханъ, полученіе изъ гидразина фенхона (1596), свойства (1596), дѣйствіе азотной к. (1597), **С. Наметкинъ**, **В. Мануилова**, **Т. Мацѣевская**.

4) Изоборниланъ, полученіе (1603), нитрованіе (1604), **С. Наметкинъ** и **Л. Абакумовская**.

10. II.

$C_{10}H_6O_3$ Нафталиновая к., о ея термоизомеризаціи, **О. Миллеръ**, 1536.

$C_{10}H_{12}O_2$ Диметилбензоилкарбинолъ, дѣйствіе на него магній-бромфенилацетилена, **А. Фаворскій** и **Э. Венусъ**, 134.

$C_{10}H_{14}N_2$ Продуктъ конденсаціи метилпиррола, **В. Челинцевъ**, **Б. Троновъ** и **Б. Воскресенскій**, 1238.

$C_{10}H_{16}O$ 1) Фенхонъ. Изслѣдованія въ его области, **С. Наметкинъ**, 1590, 1601.

2) Кетонъ, получаемый при окисленіи нитрокамфановъ, **С. Наметкинъ**, **М. Добровольская** и **М. Опарина**, 412.

3) Кетоны изъ нитроизокамфана, **С. Наметкинъ** и **Л. Абакумовская**, 420.

$C_{10}H_{16}O_2$ „Оксифенхонъ“ М. Коновалова, оказавшійся дикетономъ, полученіе его (1612), дисемикарбазидное производное, и диоксимъ (1613), **С. Наметкинъ** и **В. Хохрякова**.

$C_{10}H_{16}O_4$ 1) Фенхокамфорная к., получащаяся при нитрованіи фенхана, **С. Наметкинъ**, **В. Мануилова** и **Т. Мацѣевская**, 1599.

2) Кислота, получаемая при дѣйствіи азотной к. на камфанъ, **С. Наметкинъ**, **М. Добровольская** и **М. Опарина**, 413.

10. III.

Группа C_{11}.

11. II.

$C_{11}H_{18}O_6$ Изогексилэтенилтрикарбоновая к., полученіе, свойства, (1138); возстановленіе ея эфира (1139), **В. Лонгиновъ**.

$C_{11}H_{20}N_4$ 1) Нитрилъ триметилен-бис-[α-иминоизомасляной] к., полученіе и омыленіе, **Н. Шлезингеръ**, 1164.

2) Нитрилъ пентаметилен-бис-[α-иминопропіоновой] к., полученіе и омыленіе, **Н. Шлезингеръ**, 1174.

11. III.

$C_{11}H_9O_2N$ Продуктъ, получающійся при нагрѣваніи дегидробензоилуксусн. к. съ небольш. количествомъ NH_3, **И. Шеттле**, 673.

$C_{11}H_9O_3N$ Продуктъ получающійся при нагрѣваніи съ HCl $C_{18}H_{11}O_3N$ (дегидробензоилукс. к. + сол. гидроксиламинъ), **И. Шеттле**, 667.

$C_{11}H_{13}O_4N$ *dl*-Ангидролутидинянтарная к., **О. Луцъ**, 1557.
d-Ангидролутидинянтарная к., **О. Луцъ**, 1558.

$C_{11}H_{22}O_4N_2$ 1) Триметилен-бис[-α-иминоизомасляная] к., полученіе (1164), свойства и Cu-соль (1165), **Н. Шлезингеръ**.

2) Пентаметилен-бис[-α-иминопропіоновая] к., полученіе, хлоргидратъ, мѣдная соль (1175), метиловый эфиръ, (1176), **Н. Шлезингеръ**.

Группа C_{12}.

12. I.

$C_{12}H_{20}$ Димеръ диметилэритрена, его деполимеризація, **И. Остромысленскій**, 1950.

$C_{12}H_{24}$ 2-Метил-ундекенъ, полученіе и свойства, **И. Ванинъ**, 1100.

12. II.

$C_{12}H_{11}N$ Бензилпиридоны, синтезы изъ пиридина и хлористаго бензила въ присутствіи Al, Mg, мѣдн. бронзы, CuCl, **А. Чичибабинъ и П. Рюмшинъ**, 1299 — 1301.

$C_{12}H_{12}O_2$ Фенилдигидрорезорцинъ, возстановленіе, **А. Успенскій**, 746.

$C_{12}H_{15}N_3$ Трипирролъ, природа и строеніе его (1224), полученіе (1227), хлористоводородная соль (1227), измѣненіе при стояніи (1229), отношеніе къ магній-орган. соединеніямъ (1231), аналогія съ трииндоломъ (1239), **В. Челинцевъ, Б. Троновъ и Б. Воскресенскій**.

$C_{12}H_{16}O_2$ Фенилъ (5) циклогександіолъ (1,3), полученіе возстановленіемъ фенилдигидрорезорцина, **А. Успенскій**, 746.

$C_{12}H_{22}O_2$ Тетраэтилбутиндіолъ, гидрированіе, **Ю. Залькиндъ и Н. Быстряковъ**, 680.

$C_{12}H_{24}O$ Окись изъ тетраэтилбутандіола, **Ю. Залькиндъ и Н. Быстряковъ**, 687.

$C_{12}H_{24}O_2$ Тетраэтилбутендіолъ, полученіе возстановленіемъ ацетиленоваго гликоля, **Ю. Залькиндъ и Н. Быстряковъ**, 688.

$C_{12}H_{25}Cl$ Хлоргидринъ гексилизоамилкарбинола, полученіе (1099) и отщепленіе HCl (1100), **И. Ванинъ**.

$C_{12}H_{26}O$ Гексилизоамилкарбинолъ, (1094), дѣйствіе HCl (1099), **И. Ванинъ**.

$C_{12}H_{26}O_2$ Тетраэтилбутандіолъ, полученіе возстановленіемъ тетраэтилбутиндіола, **Ю. Залькиндъ и Н. Быстряковъ**, 687.

12. III.

Группа C_{13}.

13. I.

13. II.

13. III.

Группа C_{14}.

14. I.

14. II.

$C_{14}H_{14}O$ Метилдифенилкарбинолъ, полученіе, **Г. Стадниковъ**, 2118, 2119.

$C_{14}H_{15}N_3$ *n*-Диметиламиноазобензолъ, дѣйствіе на него бисульфита, **Н. Ворожцовъ**, 1729.

$C_{14}H_{24}O$ Аллил-3-ментанолъ, полученіе и свойства, **М. Зайцевъ**, 2127, 2128.

Группа C_{15}.

15. I.

$C_{15}H_{14}$ 1) 1.2-Дифенилциклопропанъ, полученіе и свойства (1104), дѣйствіе H_2SO_4 (1106), соединеніе съ HBr (1106), **Н. Кижнеръ**.

2) 1,1-Фенилбензилэтиленъ. полученіе и переходъ въ α-метилстильбенъ, **Н. Кижнеръ**, 1109.

3) α-Метилстильбенъ, полученіе (1108), переходъ въ 1,1-фенилбензилэтиленъ, (1109), **Н. Кижнеръ**.

15. II.

$C_{15}H_{12}O$ Бензилиденацетофенонъ, дѣйствіе гидрата гидразина **Н. Кижнеръ**, 1102.

$C_{15}H_{13}N$ Циннамилиденфениламинъ, хромоизомерія и хромотропія, **В. Измаильскій**, 1640.

$C_{15}H_{14}N_2$ Дифенилпиразолинъ, полученіе (1102), HCl-соль (1103), дѣйствіе KNO_2 (1104), разложеніе (1104), **Н. Кижнеръ**.

$C_{15}H_{14}Cl_2$ Дихлордитолилметаны, полученіе, свойства, окисленіе, **А. Настюковъ** и **В. Андреевъ**, 556, 557.

$C_{25}H_{15}Br$ Жидкій и твердый бромистоводородные 1.2-дифенилциклопропаны, полученіе (1106), отнятіе HBr (1108, 1109), **Н. Кижнеръ**.

$C_{15}H_{16}O$ Бензгидрилэтиловый эфиръ, полученіе при взаимодѣйствіи этилмагнійіодида, бензгидрола и этилуксуснаго эфира, **Г. Стадниковъ**. 1125.

$C_{15}H_{21}N_3$ Трииндолъ, отношеніе къ магній-органическимъ соединеніямъ, **В. Челинцевъ**, **Б. Троновъ** и **Б. Воскресенскій**, 1242.

$C_{15}H_{28}N_4$ Нитрилъ гептаметиленъ-бис-[α-иминоизомасляной] к., полученіе, хлоргидратъ, омыленіе, **Н. Шлезингеръ**, 1813.

15. III.

$C_{15}H_{13}ON_3$ Нитрозодифенилпиразолинъ, **Н. Кижнеръ**, 1104.

$C_{15}C_{20}O_2N_2$ Продуктъ разложенія при нагрѣваніи съ HCl $C_{24}H_{29}O_2N_2$, полученнаго изъ дегидробензоилукс. к. и диметиламина, **И. Шеттле**, 679.

$C_{15}C_{30}O_4N_2$ Гептаметилен-бис-[α-иминоизомасляная] к., ея полученіе и изомерія мѣдныхъ солей, **Н. Шлезингеръ**, 1814.

Группа C_{16}.

16. II.

$C_{16}H_{14}O$ Дифенилдигидрофуранъ, полученіе сухой перегонкой изъ дезоксиновъ, **И. Котюковъ**, 1091.

$C_{16}H_{19}N_3$ *n*-Диэтиламиноазобензолъ, дѣйствіе на него бисульфита, **Н. Ворожцовъ**, 1730.

16. III.

16. IV.

Группа C_{17}.

17. I.

$C_{17}H_{18}$ 1) 1,2-Дифенилциклопентанъ, полученіе и свойства, **Н. Кижнеръ**, 1838.

2) Углеводородъ предѣльнаго характера, получающійся при перегонкѣ съ катализаторами пиразолина $C_{17}H_{18}N_2$, его полученіе и свойства, (1843, 1845), дѣйствіе HBr, (1846), **Н. Кижнеръ**.

3) Углеводородъ непредѣльнаго характера, получающійся при отнятіи HBr отъ продукта присоединенія HBr къ углеводороду $C_{17}H_{18}$ предѣльн. характера (см. выше), **Н. Кижнеръ**, 1846.

17. II.

$C_{17}H_{12}O_2$ Дифенилпиронъ, полученіе изъ этиламиннаго производнаго дегидробензоилуксусной к., **И. Шеттле**, 656.

$C_{17}H_{13}N$ Бензилиден-β-нафтилиминъ, хромоизомерія и хромотропія, **В. Измаильскій**, 1640.

$C_{17}H_{14}O$ Дибензалацетонъ, дѣйствіе на него гидразина, **Н. Кижнеръ**, 1819, 1824.

$C_{17}H_{16}N_2$ Пиразолинъ изъ продукта взаимодѣйствія гидразина и дибензалацетона, его HCl соль (1825), нитрозосоединеніе (1826), свободное основаніе (1827), соединеніе съ фенильн. горч. масломъ (1828), изомеризація (1828), HCl-соль изомериз. пиразолина (1830), **Н. Кижнеръ**; переходъ пиразолина въ 1,2-дифенилциклопентенъ (1832), **Н. Кижнеръ**.

$C_{17}H_{16}Br_2$ 1,2-Дифенил-3,4-дибромциклопентанъ, полученіе (1834), дѣйствіе Zn (1835), **Н. Кижнеръ**.

$C_{17}H_{18}N_2$ Пиразолинъ, получающійся при разложеніи нагрѣваніемъ $C_{34}H_{36}N_6$—прод. взаимодѣйствія гидразина съ дибензалацетономъ, полученіе и HCl-соль (1842, 1843), переходъ въ углеводородъ $C_{17}H_{18}$ (1843), **Н. Кижнеръ**.

17. III.

$C_{17}H_{12}O_3N_2$ 1) *п*-Аминобензойная к.-діазо-α-нафтолъ, бисульфитное производное, **Н. Ворожцовъ**, 1720.

2) *п*-Аминобензойная к.-діазо-β-нафтолъ, тоже, **Н. Ворожцовъ**, 1721.

3) *м*-Аминобензойная к.-діазо-α-нафтолъ, бисульфитное производное, **Н. Ворожцовъ**, 1717.

4) *м*-Аминобензойная к.-діазо-β-нафтолъ, тоже, **Н. Ворожцовъ**, 1718.

5) Антраниловая к.-діазо-α-нафтолъ, бисульфитное производное, **Н. Ворожцовъ**, 1713.

6) Антраниловая к.-діазо-β-нафтолъ, тоже, **Н. Ворожцовъ**, 1715.

$C_{17}H_{13}ON$ Дифенилпиридонъ, полученіе изъ дифенилпиридонмонокарбонов. к. (653), его хлороплатинатъ (653), полученіе изъ лактама дегидробензоилукс. к. (654), полученіе изъ метиламиннаго производнаго дегидробензоилукс. к. (655), **И. Шеттле**.

$C_{17}H_{13}O_2N$ α-Фенацил-γ-фенилизоксазолъ, полученіе (668), оксимъ (609), дѣйствіе $C_6H_5NH \cdot NH_2HCl$ при нагрѣваніи (669), окисленіе (670), **И. Шеттле**.

$C_{17}H_{13}O_2N_3$ 1) Антраниловая к.-діазо-α-нафтиламинъ, бисульфитное производное, **Н. Ворожцовъ**, 1714.

2) Антраниловая к.-діазо-β-нафтиламинъ, тоже, **Н. Ворожцовъ.** 1716.
3) *м*-Аминобензойная к.-діазо-α-нафтиламинъ, бисульфитное производное, **Н. Ворожцовъ**, 1717.
4) *м*-Аминобензойная к.-діазо-β-нафтиламинъ, тоже. **Н. Ворожцовъ**, 1719.
5) *п*-Аминобензойная к. діазо-α-нафтиламинъ, бисульфитное производное, **Н. Ворожцовъ**, 1720.
6) *п*-Аминобензойная к. діазо-β-нафтиламинъ, тоже, **Н. Ворожцовъ**, 1722.

$C_{17}H_{14}ON_2$ 1-Бензолазо-4-метоксинафталинъ, реакція съ бисульфитомъ, **Н. Ворожцовъ**, 1734.

$C_{17}H_{14}O_2N_2$ Метилхинолъ-индиго, **М. Чиликинъ**, 541.

$C_{17}H_{15}ON$ Пиридилфенилкарбинолъ, полученіе и свойства, **В. Челинцевъ** и **Б. Троновъ**, 1216; **В. Челинцевъ** и **А. Терентьевъ**, 1219.

$C_{17}H_{15}ON_3$ Нитрозопиразолинъ изъ прод. взаимодѣйствія гидразина и дибензалацетона (1826), кристаллизація его съ бензоломъ (1826), **Н. Кижнеръ**.

$C_{17}H_{29}O_5N$ γ-Пиперидонъ, продуктъ уплотненія ацетондикарбоноваго эфира съ изомасл. алдегидомъ и NH_3, **П. Петренко-Критченко**, 1128.

Группа C_{18}.

18. I.

$C_{18}H_{22}$ 1) Сим. диэтилдифенилэтанъ жидкій, его полученіе (154), его окисленіе (157), его превращеніе въ твердый изомеръ (159), **А. Лѣпинъ** и **В. Рейхъ**.
2) Сим. диэтилдифенилэтанъ твердый, его превращеніе въ жидк. изомеръ (160), **А. Лѣпинъ** и **В. Рейхъ**.

18. II.

$C_{18}H_{12}O_4$ Дегидробензоилуксусная к., дѣйствіе спиртоваго р.: NH_3 (652), метиламина (655), этиламина (656), пропиламина (657), норм. бутиламина (657), втор. бутиламина (658), изобутиламина (658), н. амиламина (658), изоамиламина (659), гептиламина (659), аллиламина (659), анилина (659) бензиламина (660), ω-фенилэтиламина (660), *о*-толуидина (660), *м*-толуидина (660), *п*-толуидина (661), α-нафтиламина (661), β-нафтиламина (661), As-дифенилгидразина (662), солянокисл. семикарбазида (662), гидроксиламина (665), солянокис. гидроксиламина (666), фенилгидразина (671), гидразина (672); дѣйствіе при нагрѣваніи въ запаян. трубкѣ: амміака (672); метиламина (673), этиламина (676), диметиламина (677), диэтиламина (679), **И. Шеттле**.

$C_{18}H_{18}O$ Окись изъ одного изъ диметилдифенилбутендіоловъ, **Ю. Залькиндъ** и **К. Квапишевскій**, 701.

$C_{18}H_{18}O_2$ 1) Диметилдифенилбутиндіолы, гидрированіе ихъ, **Ю. Залькиндъ** и **К. Квапишевскій**, 688.
2) Диметилфенилфенилацетиленилэтиленгликолъ. Полученіе дѣйствіемъ магній-бромфенилацетилена на диметилбензоилкарбинолъ (134), дѣйствіе на него 20% H_2SO_4 (134), **А. Фаворскій** и **Э. Венусъ**.

18. III.

Группа C_{19}.

19. I.

19. II.

19. III.

Группа C_{20}.

20. II.

20. III.

$C_{20}H_8O_8N_4$ Динитрохинондиакридонъ, **В. Шарвинъ**, 1263.

$C_{20}H_{10}O_4N_2$ Хинондиакридонъ, полученіе (1261), сѣрнокислая соль (1262), дѣйствіе брома, нитрованіе, сульфированіе, дѣйствіе ѣдкой щелочи (1263), возстановленіе (1265), **В. Шарвинъ**.

$C_{20}H_{14}O_4N_2$ Продуктъ возстановленія хинондиакридона, **В. Шарвинъ**, 1266.

$C_{20}H_{17}O_3N$ Этиламинное производное дегидробензоилуксус. к., полученіе (656), полученіе изъ него дифенилпирона (656), **И. Шеттле**.

$C_{20}H_{18}O_2S_2$ Этиловый эфиръ этилхинола тіоиндиго, **М. Чиликинъ**, 548.

$C_{20}H_{24}O_2N_2$ Хининъ, двойныя галоидныя соли его съ мочевиной, **П. Голубевъ**, 14.

20. IV.

$C_{20}H_8O_4N_2Br_2$ Дибромхинондиакридонъ, **В. Шарвинъ**, 1263.

Группа C_{21}.

21. II.

$C_{21}H_{15}Br$ Динафтилбромметанъ, дѣйствіе на фенолъ, (1304), дѣйствіе на анилинъ (1307), **О. Магидсонъ**.

$C_{21}H_{16}O$ Динафтилкарбинолъ, дѣйствіе на фенолъ (1305), конденсація съ анилиномъ (1307), **О. Магидсонъ**.

$C_{21}H_{18}N_2$ Дипиррилдифенилметанъ, полученіе и свойства, **В. Челинцевъ** и **Б. Троновъ**, 1215; **В. Челинцевъ** и **А. Терентьевъ**, 1218.

$C_{21}H_{24}N_4$ Нитрилъ пентаметилен-бис[-α-иминофенилуксусной] к., полученіе и омыленіе, **Н. Шлезингеръ**, 1171.

21. III.

$C_{21}H_{17}O_3N$ Аллиламинное произв. дегидробензоилуксусной к., **И. Шеттле**, 659.

$C_{21}H_{19}O_3N$ 1) Н. пропиламинное производное дегидробензоилуксусной к., **И. Шеттле**, 657.
2) Изопропиламинное производное дегидробензоилуксусн. к., **И. Шеттле**, 657.

$C_{21}H_{22}O_2N_2$ Амилхинолиндиго, **М. Чиликинъ**, 543.

$C_{21}H_{26}O_4N_2$ Пентаметиленъ-бис-[α-иминофенилуксусная] к., полученіе (1171), сѣрнокислая и хлористоводородн. соли (1172), мѣдная и никкелевая соли (1173), этиловый эфиръ (1173), метиловый эфиръ (1174), **Н. Шлезингеръ**.

Группа C_{22}.

22. III.

$C_{22}H_{16}ON_4$ α-Нафтолъ-дисазоанилинъ, бисульфитныя производныя, **Н. Ворожцовъ**, 1726.

$C_{22}H_{21}O_3N$ 1) Н. бутиламинное производное дегидробензоилуксусн. к., **И. Шеттле**, 658.

2) Втор. бутиламинное производн. дегидробензоилуксусн. к., **И. Шеттле,** 658.
3) Изобутиламинное производное дегидробензоилуксусн. к., **И. Шеттле,** 658.

$C_{22}H_{28}O_2N_4$ Продуктъ, получающійся нагрѣваніемъ дегидробензоилуксусн. к. съ метиламиномъ, полученіе (674), реакція съ NH_2OH (675), реакція съ солянок. фенилгидразиномъ (676), **И. Шеттле.**

Группа C_{23}.

23. II.

$C_{23}H_{28}N_4$. Нитрилъ гептаметилен-бис-[α-иминофенилуксусной] к., полученіе, хлоргидратъ, омыленіе, **Н. Шлезингеръ,** 1816.

23. III.

$C_{33}H_{16}O_2S_2$ Бензилпроизводное тіоиндиго, **М. Чиликинъ,** 544, 545.

$C_{23}H_{18}ON_2$ Продуктъ воздѣйствія $C_6H_5NH.NH_2HCl$ на α-фенацил-γ-фенилизоксазолъ, **И. Шеттле,** 669.

$C_{23}H_{23}O_3N$ 1) Н. амиламинное произв. дегидробензоилукс. к., **И. Шеттле,** 658.
2) Изоамиламинное производное дегидробензоилуксусн. к., **И. Шеттле,** 659.

$C_{23}H_{28}O_5N_2$ Діаминное основаніе — продуктъ конденсаціи ацетондикарбоноваго эфира съ бензалдегидомъ и амміакомъ, **П. Петренко-Критченко,** 1132.

$C_{23}H_{29}O_4N_3$ Тріаминное основаніе—продуктъ конденсаціи ацетондикарбоноваго эфира съ бензалдегидомъ и амміакомъ, **П. Петренко-Критченко,** 1131.

$C_{23}H_{30}O_4N_2$ Гептаметилен-бис-[α-иминофенилуксусная] к,; ея полулученіе, изомерія мѣдныхъ солей (1817), метиловый эфиръ (1818), **Н. Шлезингеръ.**

Группа C_{24}.

24. III.

$C_{24}H_{17}O_3N$ Анилиновое производное дегидробензоилуксусн, к., **И. Шеттле,** 660.

$C_{24}H_{21}N_3S$ Соединеніе пиразолина $C_{17}H_{16}N_2$ съ фенил. горчичн. масломъ, **Н. Кижнеръ,** 1828.

$C_{24}H_{29}O_2N_3$ Продуктъ, получающійся при нагрѣваніи дегидробензоилуксусн. к. съ диметиламиномъ, полученіе (678), HCl-соль (678), разложеніе нагрѣваніемъ съ HCl (679), **И. Шеттле.**

Группа C_{25}.

25. III.

$C_{25}H_{19}O_3N$ *о*-, *п*- и *м*-толуидиновыя производныя дегидробензоилуксусн. к., **И. Шеттле,** 660, 661.

$C_{25}H_{19}O_3N$ Бензиламинное производное дегидробензоилуксусн. к., **И. Шеттле,** 660.

Группа C_{26}.

26. I.

26. II.

26. III.

Группа C_{27}.

27. II.

Группа C_{28}.

28. II.

28. III.

Группа C_{30}.

30. III.

$C_{30}H_{22}O_3N_2$ *As* - Дифенилгидразинное производное дегидробензоилуксусной к., **И. Шеттле**, 663.

$C_{30}H_{31}O_5N$ γ-Пиперидонъ, получающійся при конденсаціи ацетондикарбоноваго эфира съ бензалдегидомъ и бензиламиномъ, **П. Петренко-Критченко**, 1130.

Группа C_{32}.

32. I.

$C_{32}H_{48}$ Эритреновый каучукъ, синтезъ, **И. Остромысленскій**, 1922.

32. II.

$C_{32}H_{28}O_4$ Фенилдезоксинъ клѣтчатки, іодное число для него (1089); сухая перегонка его (1090), **И. Котюковъ**.

32. III.

$C_{32}H_{22}O_4Cl_2$ Хлорфенилдезоксинъ клѣтчатки, **И. Котюковъ**, 1088.

$C_{32}H_{22}O_4Br_2$ Бромфенилдезоксинъ клѣтчатки, **И. Котюковъ**, 1089.

Группа C_{34}.

34. II.

$C_{34}H_{36}N_6$ Продуктъ взаимодѣйствія гидразина и дибензилацетона (1824, 1825), разложеніе при нагрѣваніи, **Н. Кижнеръ**.

Группа C_{37}.

37. III.

$C_{37}H_{40}O_5N_2$ Діаминное основаніе — продуктъ конденсаціи ацетондикарбоноваго эфира съ бензалдегидомъ и бензиламиномъ, **П. Петренко-Критченко**, 1129.

Опечатки и авторскія поправки къ тому XLVI.

Стр.	Строка.	Напечатано:	Слѣдуетъ:
1144	4 снизу	1914	1904
1173	9 сверху	Густавсона,	Густавсона и
1173	10 „	Темп. кип. 42°	Темп. кип. 41°,6
1174	На первой схемѣ лѣвая стрѣлка должна быть направлена влѣво.		
1181	7 снизу	но	до.
1647	подъ фиг. 1 пропущены слѣдующія обозначенія:		

1. Іодистоводородный анилинъ въ анилинѣ.
2. Бромистый литій въ уксусной кислотѣ.
3. Іодистый аммоній въ анилинѣ.
4. Пиридинъ въ уксусной кислотѣ.
5. Бромистоводородный пиридинъ въ хлороформѣ.
6. Бромистый литій въ пропіоновой кислотѣ.

Опечатки и авторскія поправки къ тому XLVII.

Стр.	Строка.	Напечатано:	Слѣдуетъ:
2	15 снизу	аоду	году
7	6 „	уставу и обычаю	установившемуся обычаю
16	16 „	теплое отношеніе	теплыя отношенія
15	4 сверху	сѣрной	сырой.
65	13 „	галохроміи также	галохроміи являетси также
76	24 „	на 400 ч. А. Е	на 400 обр. А.-Е.
77	фиг. 1	цифры, обозначающія Log толщины слоя должны быть не 10; 20; 30; а 1,0; 2,0; 3,0.	
80	фиг. 2		
81	фиг. 3		
409	прим. ²)	ангидрокамфеномъ.	дигидрокамфеномъ.
411	16 сверху	Кикина.	Кикиной.
412	15 снизу	количественная	качественная.
416	20 сверху	полученное	полученные
417	2 „	изокамфонъ	изокамфанъ
„	8 „	изокамфона	изокамфана
419	11 снизу	реакціи	реакцію
420	4 „	нитроизокамфона	нитроизокамфана
421	17 „	„	„
„	11 „	изокамфановъ,	изокамфоновъ,
426	13 „	цѣль	цѣпь
429	16 „	(i)	(1)
433	4 „	низшій	высшій.
543	10 „	C_5H_{12}	C_5H_{11}
545	5 сверху	$C_{16}H_9S_2O_2.CH_2C_6H_4$	$C_{16}H_9S_2O_2.CH_2C_6H_5$
550	8 снизу	$C_{33}H_{16}S_2O_2$	$C_{27}H_{16}S_2O_2$
612	28 сверху	| H_3N	| H_2N
649	8 сверху	дифенил-пиридонъ	дифенилпиронъ
657	11 „	$C_{21}H_{10}O_3N$	$C_{21}H_{19}O_3N$
669	1 „	HOOC —— $C.C_6H_5$ ‖ ‖ $C_6H_5.C.CH_2.C$ N ‖ \ / N.OH O	HOOC . C —— $C.C_6H_5$ ‖ ‖ $C_6H_5.C.CH_2C$ N ‖ \ / N.OH O

Стр.	Строка.	Напечатано:	Слѣдуетъ:
670	8 „	$C_9H_5.CO.CH_2C$	$C_6H_5.CO.CH_2C$
672	10 „	$— C . C_6H_6$ ‖ N /	$— C . C_6H_5$ ‖ N /
673	12 снизу	бензольной	бензоильной
675		CO / \\ HC CH . C . C_6H_5 ‖ | ‖ ‖ | N . OH C_9H_5 . C CO \\ / N . OH	CO / \\ HC CH . C . C_6H_5 ‖ | ‖ ‖ | N . OH C_6H_5 . C CO \\ / N . OH
677	18 сверху	не	же
744	15 снизу	циклогесандіолъ	циклогександіолъ
1138	4 сверху	$CH_2—CH—CH_2—$ и т. д.	$(CH_3)_2—CH—CH_2—$ и т. д.
1188	13 „	$C_{16}H_{25}NO_4$	$C_{16}H_{15}NO_4$
1050	Заголовокъ статьи	Объ оптическихъ свойствахъ бѣлковыхъ и нѣкоторыхъ другихъ веществъ.	Объ оптическихъ и нѣкоторыхъ другихъ свойствахъ бѣлковыхъ веществъ.
1279	4 сверху	глинистымъ	чистымъ.
1291	9 „	$C_6H_4N —NH.NO_2$	$C_5H_4N—NH . NO_2$
1692	17 „	OSO_2N_3	OSO_2Na
1669	3 снизу	α-Naphtylazo Naphtol'ѣ	α-Naphtylazo-β-Naphtol'ѣ
„	2 „	α-нафтиламиндіазо-нафтолѣ	α-нафтиламиндіазо-β-нафтолѣ
1677	8 сверху	бензолазонафтольныхъ	анилиндіазонафтольныхъ.
1703	13 „	$C_{16}H_{12}O_3SN_2Na$	$C_{16}H_{12}O_3SN_3Na$.
1803	16 снизу	Н. И. Штвана	В. И. Штвана
1806	18 —	даеть	даетъ
1808	12 св.	Гродненскій	Грозненскій

На стр. 1808, строка 12 сверху слѣдуетъ добавить:

Употребленіе желѣзныхъ трубокъ и въ этомъ случаѣ оказываетъ неблагопріятное вліяніе, но выходъ ароматическихъ углеводородовъ все же лучше, нежели безъ катализаторовъ.

Въ именномъ указателѣ, на стр. XXV, въ правомъ столбцѣ между 22 и 23 строками снизу надо вставить:

фонъ-Веймарнъ, П. П. и Каганъ, І. Б. Матеріалы по эксперим. дисперсоидол. Ст. IV. Дисперсныя системы хлорной мѣди въ бензолѣ, 2215,

а въ правомъ столбцѣ стр. XXVI между 21 и 22 строкой сверху надо вставить:

Каганъ, І. Б., см. фонъ-Веймарнъ, П. П.

ЖУРНАЛЪ

РУССКАГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАГО ОБЩЕСТВА

при Императорскомъ Петроградскомъ Университетѣ.

Часть химическая.

XLVII.

ОТЧЕТЪ О ДѢЯТЕЛЬНОСТИ

ОТДѢЛЕНІЯ ХИМІИ

Русскаго Физико-Химическаго Общества за 1914 годъ.

Дѣлами Отдѣленія Химіи Русскаго Физико-Химическаго Общества завѣдывалъ Совѣтъ, къ началу отчетнаго года состоявшій изъ Предсѣдателя Отдѣленія и Совѣта И. Ф. Шредера; членовъ Совѣта: а) городскихъ: А. А. Байкова, И. И. Жукова, Б. Н. Меншуткина, С. А. Пржибытека, А. В. Сапожникова, Л. А. Чугаева, в) иногороднихъ: И. А. Каблукова, Н. М. Кижнера, А. В. Сперанскаго; членовъ Совѣта Общества: Е. В. Бирона и Н. А. Пушина; дѣлопроизводителя—В. Н. Ипатьева; редактора—А. Е. Фаворскаго и казначея Н. Н. Соковнина. Вице-Предсѣдателями Совѣта были избраны: С. А. Пржибытекъ и Л. А. Чугаевъ.

Помощникомъ редактора состоялъ К. И. Дебу, помощникомъ дѣлопроизводителя В. Н. Божовскій и библіотекаремъ В. И. Долголенко. Членами Ревизіонной Комиссіи состояли: П. Л. Мальчевскій, Д. И. Монастырскій и В. Р. Тизенгольтъ.

Въ виду того, что А. А. Байковъ не состоялъ членомъ отдѣленія съ 1-го января 1913 г., выборы его въ Совѣтъ были сочтены недѣйствительными и на его мѣсто избранъ былъ М. С. Вревскій.

Взамѣнъ отказавшагося отъ должности В. Н. Ипатьева дѣлопроизводителемъ избранъ былъ Е. В. Биронъ, а на освободившееся мѣсто члена Совѣта Общества — В. Е. Тищенко.

Предсѣдатель Отдѣленія И. Ф. Шредеръ являлся въ то же время Вице-Президентомъ Русскаго Физико-Химическаго Общества.

Совѣтъ имѣлъ 11 засѣданій, посвященныхъ текущимъ дѣламъ, и 2 засѣданія совмѣстно съ приглашенными лицами по вопросу о содѣйствіи развитію русской химической промышленности.

Согласно §§ 6, 7 и 9 правилъ Отдѣленія изъ состава должностныхъ лицъ къ 1 января 1915 года выбываютъ:

Предсѣдатель Отд. И. Ф. Шредеръ, городскіе члены Совѣта: Б. Н. Меншуткинъ, С. А. Пржибытекъ, А. В. Сапожниковъ; иногородній — И. А. Каблуковъ; дѣлопроизводитель Е. В. Биронъ, казначей Н. Н. Соковнинъ; библіотекарь В. И. Долголенко: члены Ревизіонной Комиссіи: П. Л. Мальчевскій, В. Р. Тизенгольтъ, Д. Н. Монастырскій.

На мѣсто выбывшихъ должностныхъ лицъ избраны: Предсѣдателемъ А. А. Яковкинъ; членами Совѣта Отд.: Н. О. Зиберъ-Шумова, С. В. Лебедевъ, П. И. Шестаковъ; иногороднимъ членомъ Совѣта Отд. В. Ф. Тимофеевъ, казначеемъ Н. Н. Соковнинъ, библіотекаремъ В. И. Долголенко; членами Ревизіонной Комиссіи В. Р. Тизенгольтъ, П. Л. Мальчевскій, Д. Н. Монастырскій, дѣлопроизводитель не избранъ.

Въ составѣ Отдѣленія за истекшій годъ произошли слѣдующія измѣненія:

Отдѣленіе понесло тяжелую утрату въ лицѣ скончавшихся членовъ: Ж. И. Іоцича, В. А. Ковалевскаго, В. А. Бородовскаго, И. Я. Дункана, П. Г. Голубева и погибшаго на войнѣ Д. М. Сомина.

Выбыло на основаніи § 4 Правилъ Отдѣленія 35 членовъ.

Выбылъ на основаніи заявленія одинъ членъ.

Вновь избрано 52 члена:

1. И. В. Гребенщиковъ.
2. Б. П. Пентеговъ.
3. В. П. Форостовскій.
4. Л. М. Лялинъ.
5. Б. И. Городковъ.
6. Б. Я. Голантъ.
7. Г. О. фонъ-Вейсе.
8. Л. А. Мюлеръ.
9. И. С. Уклонскій.
10. О. В. Сербъ.
11. И. А. Бушковъ.
12. В. Г. Воано.
13. Н. И. Никитинъ.
14. П. Н. Павловъ.
15. И. И. Торсуевъ.
16. М. К. Дитрихъ.
17. К. В. Бебешинъ.
18. Е. I. Канскій.
19. Г. Е. Тимофеевъ.
20. А. I. Гундеръ.
21. Г. Е. Мухинъ.
22. Н. И. Вѣнковъ.
23. И. И. Садовскій.
24. Д. В. Ивановъ.
25. А. В. Алексѣевъ.
26. А. Л. Штейнъ.

27. Д. А. Безсоновъ.
28. В. А. Избековъ.
29. Д. Д. Френкель.
30. М. А. Блохъ.
31. В. А. Мюллеръ.
32. С. Я. Демяновскій.
33. В. Ю. Кршижановскій.
34. М. И. Жарковъ.
35. М. И. Ландау.
36. П. М. Есьманскій.
37. А. Маркманъ.
38. Е. А. Поповъ.
39. О. Ю. Магидсонъ.
40. А. I. Лукашукъ.
41. А. Н. Парфеновъ.
42. М. Л. Ждановичъ.
43. Б. В. Троновъ.
44. А. П. Терентьевъ.
45. Н. И. Безбородько.
46. Б. Е. Долговъ.
47. А. П. Титовъ.
48. П. П. Павловъ.
49. С. В. Лебедевъ.
50. А. К. Руженцова.
51. Б. К. Климовъ.
52. Н. А. Эльмановичъ.

Изъ числа выбывшихъ на основаніи § 4 правилъ Отдѣленія снова зачислены 6 членовъ. Къ 1-му января 1915 года состоитъ 535 членовъ.

Научная дѣятельность Отдѣленія характеризуется слѣдующими данными.

Въ отчетномъ году состоялось 11 засѣданій.

Въ этихъ засѣданіяхъ было сдѣлано 98 сообщеній.

Кромѣ того состоялись два экстренныхъ засѣданія для выслушанія докладовъ А. Е. Арбузова и А. Н. Лебедева и одно реферативное засѣданіе для выслушанія доклада И. И. Остромысленскаго.

Въ истекшемъ году были присуждены преміи: малая имени Д. И. Менделѣева, Г. Г. Уразову, большая имени А. М. Бутлерова — Н. М. Кижнеру, малая имени А. М. Бутлерова — А. I. Горскому.

Подъ редакціей Е. В. Бирона былъ изданъ XXIII томъ „Протоколовъ засѣданій Отдѣленія химіи Русскаго Физико-Химическаго Общества“.

Журналъ Р. Ф.-Х. Общества (часть химическая).

Въ отчетномъ году былъ изданъ сорокъ шестой томъ Журнала Русскаго Физико-Химическаго Общества (часть химическая) подъ редакторствомъ проф. А. Е. Фаворскаго, помощникомъ редактора состоялъ К. И. Дебу. Въ девяти выпускахъ журнала напечатано 151 научное изслѣдованіе и біографія Н. А. Черная; вмѣстѣ съ протоколами засѣданій Отдѣленія Химіи Р. Ф.-Х. О.

и протоколами засѣданій Отдѣленія Химіи Общества Любителей Естествознанія, Антропологіи и Этнографіи въ Москвѣ объемъ перваго отдѣла составляетъ около 1952 страницы.

Во второмъ Отдѣлѣ въ 1914 году было помѣщено: А. И. Горбовъ. Что есть химія?; И. Ѳ. Пономаревъ. Обзоръ работъ по кремніевымъ соединеніямъ за 1910 и 1911 гг.; Н. С. Курнаковъ. Соединеніе и химическій индивидъ; А. И. Горбовъ. Исторія вопроса о конституціи кислотъ; В. Оствальдъ. Новѣйшіе успѣхи коллоидной химіи, пер. подъ ред. П. П. ф.-Веймарна; Ю. С. Залькиндъ. Обзоръ работъ по химіи радіоактивныхъ веществъ за 1913 годъ; В. И. Похитоновъ. Современное состояніе русской химической промышленности, В. Садиковъ. Обзоръ работъ по біохиміи въ 1913 году. Объемъ второго отдѣла безъ указателя около 274 стр. Редакція Журнала отъ своего имени и отъ имени Отдѣленія Химіи Р. Ф.-Х. О. приноситъ лицамъ, принимавшимъ участіе въ составленіи обзоровъ и переводовъ, а также доставившимъ біографич. очерки умершихъ членовъ Отдѣленія, свою искреннюю благодарность.

Постороннихъ подписчиковъ на Журналъ въ 1914 году было 213, всего разошлось 710 экземпляровъ.

Отчетъ Ревизіонной Комиссіи за 1914 отчетный годъ.

Движеніе суммъ было слѣдующее:

На приходѣ:	11180 р.	82 к.	
A. Остатокъ отъ 1913 года . . .	— р.	— к.	
B. Членскіе взносы	4692 „	— „	
C. Подписка на журналъ	2499 „	80 „	
D. Проценты на капиталы. . .	778 „	64 „	
E. Оттиски	430 „	90 „	
F. Продажа журнала	212 „	95 „	
G. Продажа указателя къ XXX томамъ журнала	6 „	— „	
H. Объявленія	48 „	— „	
I. Субсидія Петроградскаго Университета	999 „	82 „	
K. Субсидія Варшав. Политехническаго Института . . .	149 „	50 „	

L. Субсидія Михайловской Артиллерійской Академіи . .	98	р.	— к.
M. Членскій взносъ Л. Ф. Ильина.	200	„	— „
N. Заемъ изъ процентовъ на капиталы премій	1055	„	36 „
O. Заемъ изъ личныхъ средствъ казначея	9	„	85 „
Итого . .	11180	р.	82 к.

В ъ р а с х о д ѣ:

A. Изданіе журнала	7591	р.	81 к.
B. Экспедиція журнала	827	„	44 „
C. Почтовые расходы	249	„	75 „
D. Расходы по засѣданіямъ . .	261	„	98 „
E. Расходы канцелярскіе и дѣлопроизводства.	421	„	04 „
F. Вознагражденіе помощника дѣлопроизводителя	200	„	— „
G. Вознагражденіе казначея . .	300	„	— „
H. Библіотека [1]	1025	„	79 „
I. Возвратъ займа изъ личныхъ средствъ казначея. . . .	58	„	34 „
K. Покупка процентныхъ бумагъ	244	„	67 „
Итого . .	11180	р.	82 к.

Неуплаченными ко дню ревизіи остались К. И. Дебу: 247 руб.

Съ незначительнымъ, сравнительно, дефицитомъ Отдѣленіе химіи было въ состояніи завершить отчетный годъ лишь благодаря существенной поддержкѣ, оказанной Отдѣленію физико-математическимъ факультетомъ Петроградскаго Университета, Совѣтами Варшавскаго Политехническаго Института, Михайловской Артиллерійской Академіи, которымъ Ревизіонная Комиссія предлагаетъ выразить благодарность отъ имени Отдѣленія.

---

[1]

1. Вознагражденіе библіотекаря . . .	300	р.	— к.
2. Переплетъ журналовъ	295	„	78 „
3. Выписка журналовъ.	406	„	01 „
4. Жалованье служителя	24	„	— „
Итого . .	1025	р.	79 к.

Ко дню ревизіи членскіе взносы не были внесены за 1 годъ 132 лицами и за 2 года 43 лицами.

Капиталъ Отдѣленія состоитъ изъ $4\frac{1}{2}\%$ облигацій Петроградскаго Городского Кредитнаго Общества, на сумму четыре тысячи триста рублей номинальныхъ, находящихся на храненіи въ Государственномъ Банкѣ по роспискѣ за № 332054.

Дефицитъ 1914 отчетнаго года выражается слѣдующими числами:

Субсидіи, полученныя въ 1914 году .	1245 р. 32 к.
Долги, переходящіе на 1915 годъ . .	247 „ — „
Заемъ изъ процентовъ на капиталы преміи	1065 „ 36 „
Итого . .	2547 р. 68 к.
Если изъ этой суммы исключить оплаченные долги за 1912 г. въ суммѣ.	334 р. 34 к.
то дефицитъ за текущій годъ опредѣлится суммой	2213 р. 34 к.

По спеціальнымъ капиталамъ было слѣдующее движеніе суммъ:

1) Вкладъ на вѣчное время д. с. с. Л. Н. Шишкова.

Приходъ:

Остатокъ отъ 1913 года	997 р. 82 к.
Получено процентовъ по вкладу. . .	380 „ — „
Получено процентовъ по текущему счету	27 „ — „
Итого	1385 р. 58 к.

Расходъ:

Марта 21 уплачено скульп. Висковатовой.	100 р. — к.
Итого . .	100 р. — к.
Остатокъ	1285 „ 58 „
Итого.	1385 р. 58 к.

Вѣчный вкладъ д. с. с. Л. Н. Шишкова на сумму десять тысячъ рублей (10,000 р.) удостовѣренъ билетомъ Государствен-

ной Комиссіи погашенія долговъ за № 01086. Остатокъ—одна тысяча двѣсти восемьдесятъ пять рублей 58 копеекъ; изъ нихъ временно позаимствовано: 1) на покрытіе перерасхода по капиталу большой преміи, имени А. М. Бутлерова, четыреста шестьдесятъ шесть рублей $63^1/_4$ коп., 2) на покрытіе расходовъ Отдѣленія семьсотъ пятьдесятъ пять рублей 36 копеекъ и находятся на текущемъ счету въ Василеостровскомъ Отдѣленіи Ліонскаго Кредита № 832—шестьдесятъ три рубля $58^3/_4$ коп.

2) Капиталъ малой преміи имени А. М. Бутлерова.

Приходъ:

Остатокъ отъ 1913 года	90	р.	40 к.
Получено процентовъ	155	„	80 „
Итого . .	246	р.	20 к.

Расходъ:

Уплачено за храненіе бумагъ	2	р.	05 к.
Выдана премія А. І. Горскому. . . .	150	„	— „
Куплено бумагъ на 100 руб. ном. . .	80	„	50 „
	232	р.	55 к.
Остатокъ на 1915 годъ	13	„	65 „
Итого . .	246	р.	20 к.

Капиталъ малой преміи имени А. М. Бутлерова состоитъ изъ десяти свидѣтельствъ Государственной Ренты на сумму четыре тысячи двѣсти рублей номинальныхъ, находящихся на храненіи въ Государственномъ Банкѣ по роспискамъ №№ 332058 и 358705 и остатка въ тринадцать рублей 65 коп. на текущемъ счету № 832 въ Василеостровскомъ Отдѣленіи Ліонскаго Кредита.

3) Капиталъ преміи имени Зинина и Воскресенскаго.

Приходъ:

Остатокъ отъ 1913 года	95	р.	$63^1/_4$ к.
Поступило процентовъ	406	„	$12^1/_2$ „
Итого .	501	р.	$75^3/_4$ к.

Расходъ:

Храненіе бумагъ.	4 р.	70	к.
Куплено бумагъ на 200 р. номин. .	176 „	25	„
Итого . .	180 р.	95	к.
Остатокъ на 1915 годъ	320 „	$80^3/_4$	„
Итого . .	501 р.	$75^3/_4$	к.

Капиталъ преміи имени Зинина и Воскресенскаго состоитъ изъ $4^1/_2{}^0/_0$ облигацій Петроградскаго Городскаго Кредитнаго Общества на сумму девять тысячъ шестьсотъ рублей номинальныхъ, находящихся на храненіи въ Государственномъ Банкѣ по роспискѣ № 332054 и остатка въ триста двадцать рублей $80^3/_4$ копейки, изъ коихъ триста рублей временно позаимствовано на покрытіе расходовъ отдѣленія, а двадцать рублей $80^3/_4$ коп. находятся на текущемъ счету № 832, въ Василеостровскомъ Отдѣленіи Ліонскаго Кредита.

4) Капиталъ преміи Д. И. Менделѣева.

Приходъ:

Остатокъ отъ 1913 года	82 р.	13	к.
Поступило процентовъ.	827 „	$21^1/_4$	к.
Итого . .	909 р.	$34^1/_4$	к.

Расходъ:

Храненіе бумагъ.	10 р.	05	к.
Выдана премія Г. Г. Уразову . . .	300 „	—	„
Куплено бумагъ на 600 руб. номин.	522 „	18	„
Итого . .	832 р.	23	к.
Остатокъ на 1915 годъ	77 „	$11^1/_4$	„
Итого . .	909 р.	$34^1/_4$	к.

Капиталъ преміи имени Д. И. Менделѣева состоитъ изъ $4^1/_2{}^0/_0$ облигацій Петроградскаго Городскаго Кредитнаго Общества на сумму девятнадцать тысячъ семьсотъ рублей номинальныхъ, находящихся на храненіи въ Государственномъ Банкѣ по роспискѣ № 332054 и остатка въ семьдесятъ семь рублей $11^1/_4$ коп. на текущемъ счету № 832 въ Василеостровскомъ Отдѣленіи Ліонскаго Кредита.

5) Капиталъ преміи А. Е. Фаворскаго.

Приходъ:

Остатокъ отъ 1913 года	52 р. $94^1/_4$ к.
Поступило процентовъ.	87 „ $63^3/_4$ „
Итого . .	140 р. 58 к.
Поступило по подписному листу . . .	28 „ — „
Итого . .	168 р. 58 к.

Расходъ:

Уплачено за храненіе бумагъ	1 р. 10 к.
Куплено бумагъ на 100 руб. номин. .	88 „ 13 „
Итого . .	89 р. 23 к.
Остатокъ на 1915 годъ	79 „ 35 „
Итого . .	168 р. 58 к.

Капиталъ преміи имени А. Е. Фаворскаго состоитъ изъ $4^1/_2$% облигацій Петроградскаго Городскаго Кредитнаго Общества на сумму двѣ тысячи сто рублей номинальныхъ, находящихся на храненіи въ Государственномъ Банкѣ по роспискѣ № 332054 и остатка въ семьдесятъ девять рублей 35 коп. на текущемъ счету № 832 въ Василеостровскомъ Отдѣленіи Ліонскаго Кредита.

6) Капиталъ Г. Г. Густавсона.

Приходъ:

Остатокъ отъ 1913 года.	11 р, $35^1/_4$ к.
Поступило процентовъ	1816 „ $87^1/_2$ „
Итого . .	1828 р. $22^3/_4$ к.

Расходъ:

Уплачено за храненіе бумагъ . . .	22 р. 30 к.
Уплочено за работы по памятнику на могилѣ Г. Г. Густавсона	629 „ — „
Куплено бумагъ на 1300 р. номин.	1139 „ 03 „
Итого . .	1790 р. 33 к.
Остатокъ	37 „ $89^3/_4$ к.
Итого . .	1828 р. $22^3/_4$ к.

Капиталъ Г. Г. Густавсона состоитъ изъ $4^1/_2$% облигацій Петроградскаго Городскаго Кредитнаго Общества на сумму сорокъ

три тысячи двѣсти рублей номинальныхъ, хранящихся въ Государственномъ Банкѣ по роспискамъ №№ 332054 и 358707, восьми временныхъ свидѣтельствъ на акціи Калашниковскаго пивовареннаго завода новаго выпуска, полученныхъ въ обмѣнъ на четырнадцать акцій стараго выпуска и одной акціи стараго выпуска, хранящихся на рукахъ у казначея въ виду предположенія о ихъ продажѣ, пятидесяти акцій Общества Приморской Петроградо-Сестрорѣцкой желѣзной дороги на сумму пять тысячъ рублей номинальныхъ, оставленныхъ на рукахъ у казначея въ виду полнаго ихъ обезцѣненія и остатка въ тридцать семь рублей 89 3/4 коп. на текущемъ счету № 832 въ Василеостровскомъ Отдѣленіи Ліонскаго Кредита.

7) Капиталъ преміи имени С. Я. Левитесъ.

Приходъ:

Поступило процентовъ	84 р. 37 1/2 к.

Расходъ.

Уплаченъ перерасходъ прошлаго года.	— р. 65 к.
Уплачено за храненіе бумагъ . . .	— „ 85 „
	1 р. 50 к.
Остатокъ на 1915 годъ	82 „ 87 1/2 „
Итого . .	84 р. 37 1/2 к.

Капиталъ преміи имени С. Я. Левитесъ состоитъ изъ девяти облигацій 5% займа 1906 года, на сумму одна тысяча шестьсотъ восемьдесятъ семь рублей 50 коп. номинальныхъ, хранящихся въ Государственномъ Банкѣ по роспискѣ № 332062 и остатка въ восемьдесятъ два рубля 87 1/2 коп. на текущемъ счету № 832 въ Василеостровскомъ Отдѣленіи Ліонскаго Кредита.

8) Капиталъ преміи имени М. Г. Кучерова.

Приходъ:

Поступило наличными отъ Л. М. Кучерова.	100 р. — к.
Поступило процентовъ.	106 „ 87 1/2 „
Итого . .	206 р. 87 1/2 к.

Расходъ:

Уплачено за храненіе бумагъ . . .	2 р. 75 к.
Итого . . .	2 р. 75 к.
Остатокъ на 1915 годъ	204 „ $12^1/_2$ „
Итого . .	206 р. $87^1/_2$ к.

Капиталъ преміи имени М. Г. Кучерова состоитъ изъ $4^1/_2$% облигацій Петроградскаго Городского Кредитнаго Общества на сумму двѣ тысячи пятьсотъ рублей номинальныхъ (2500 р.), находящихся на храненіи въ Государственномъ Банкѣ по роспискѣ № 332054 и остатка въ двѣсти четыре рубля $12^1/_2$ коп. на текущемъ счету № 832 въ Василеостровскомъ Отдѣленіи Ліонскаго Кредита.

9) Капиталъ большой преміи имени А. М. Бутлерова.

Приходъ:

Остатокъ отъ 1913 года	81 р. $29^1/_4$ к.
Получено процентовъ	457 „ $42^1/_2$ „
	538 р. $71^3/_4$ к.
Перерасходъ, покрытый изъ %% на капиталъ д. с. с. Л. Н. Шишкова .	466 „ $63^1/_4$ „
Итого. . .	1005 р. 35 к

Расходъ:

Храненіе бумагъ	5 р. 35 к.
Выдана премія Н. М. Кижнеру	1000 „ — „
Итого . .	1005 р. 35 к.

Капиталъ большой преміи имени А. М. Бутлерова состоитъ изъ $4^1/_2$% облигацій Петроградскаго Городскаго Кредитнаго Общества на сумму десять тысячъ семьсотъ рублей номинальныхъ, находящихся на храненіи въ Государственомъ Банкѣ по роспискѣ № 332054, остатка наличными нѣтъ, перерасходъ въ четыреста шестьдесятъ шесть рублей 73 коп. временно покрытъ изъ процентовъ на капиталъ д. с. с. Л. Н. Шишкова и подлежитъ возмѣщенію изъ процентовъ ближайшихъ сроковъ.

10) По подпискѣ на постановку въ химической аудиторіи Петроградскаго Университета бюста А. М. Бутлерова поступило

двадцать пять рублей, а всего съ раньше поступившими семьсотъ семьдесятъ три руб. (773 руб.). Уплачено скульптору Шервуду семьсотъ пятьдесятъ рублей, остатокъ въ двадцать три рубля хранится на текущемъ счету № 832 въ Василеоствовскомъ Отдѣленіи Ліонскаго Кредита.

11) По подпискѣ на памятникъ на могилѣ Е. Е. Вагнера поступило вновь девятьсотъ девяносто три рубля, а съ прежде поступившими — тысяча триста тринадцать рублей. Деньги эти находятся на текущемъ счету № 84а въ Василеостровскомъ Отдѣленіи Ліонскаго Кредита.

Въ заключеніе Ревизіонная Комиссія считаетъ долгомъ отмѣтить образцовое веденіе отчетности Казначеемъ Отдѣленія и предлагаетъ выразить Н. Н. Соковнину признательность.

Н. Мальчевскій.
Д. Монастырскій.
В. Тизенгольтъ.

Библіотека Отдѣленія Химіи.

Библіотекой Отдѣленія завѣдывалъ В. И. Долголенко.

Періодическихъ изданій библіотека Отдѣленія получала: русскихъ 34 и иностранныхъ 66. Кромѣ того въ истекшемъ году въ библіотеку поступило книгъ 44, диссертацій 1, брошюръ 79 и отдѣльныхъ оттисковъ 15.

Въ отчетномъ году въ библіотеку Отдѣленія выписывались слѣдующіе журналы:

1. Annales de chimie. T. 1. №№ 1—6.
2. Annales de physique. T. 1. №№ 1—6.
3. The Chemikal News and Journal of Physical Science, Vol. 109 and 110, №№ 2849—2850.
4. Chemiker Zeitung. J. 38, №№ 1—86.
5. Comptes Rendus hebdomadaires de séances de l'Académie des Sciences. Tt. 158 et 159, № 1.
6. Journal für praktische Chemie. N. F. Bd. 89 und 90, №№ 13—15.
7. Justus Liebig's Annalen der Chemie. Bd. 402—405.
8. Journal de Chimie physique, Elektrochimie, Thermochimie, Radiochimie, Mecanique chimique, Stoechiométrie. T. 12, №№ 1—2.

9. Moniteur Scientifique du Dr. Quesneville. 5 Ser. T. 4, №№ 865—871.

10. The London, Edinburg and Dublin Philosophical Magazine, and Journal of Science. 6 Ser. Vol. 27 and 28, № 163.

11. Zeitschrift für anorganische Chemie. Bd. 84 — 86, 87. №№ 1—3, 88, № 1.

12. Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie. Bd. 20, №№ 1—13.

13. Zeitschrift für den physikalischen und chemischen Unterricht. Bd. 27, №№ 1—3.

Періодическія изданія, получавшіяся библіотекой Отдѣленія путемъ обмѣна:

A. Русскія:

1. Архивъ біологическихъ наукъ: т. 18, № 3.

2. Bulletin de la Société Impèrial des Naturalistes de Moscou. 1912, t. 26.

3. Горный Журналъ: т. 90, №№ 4—6.

4. Журналъ опытной агрономіи: т. 15, №№ 1, 2, 4 и 5.

5. Журналъ Отдѣленія Физики Р. Ф.-Х. Об. т. 46.

6. Журналъ Отдѣленія Химіи Р. Ф.-Х. Об. т. 46.

7. Записки И. Академіи Наукъ: т. 29, № 4; т. 31, № 10; т. 32, №№ 2—5; т. 33, № 1; т. 21, № 4.

8. Записки Кіевскаго Общества Естествоиспытателей: т. 23, № 4.

9. Записки Кіевскаго Отд. И. Р. Техническаго Общества: т. 44, №№ 1—10.

10. Записки Московскаго Отд. И. Р. Техническаго Общества: т. 34, №№ 1—7.

11. Записки И. Р. Техническаго Общества: т. 48, №№ 1—9.

12. Записки Горнаго Института: т. 5, № 1.

13. Извѣстія Императорской Академіи Наукъ: 1914 г., VI серія, №№ 1—16.

14. Извѣстія Геологическаго Комитета: т. 31, №№ 8—10; т. 32, № 1.

15. Извѣстія Варшавскаго Политехническаго Института: 1914 г. Вып. I.

16. Извѣстія Московскаго Сельско-хозяйственнаго Института: т. 19, №№ 5—7; т. 20, №№ 1—2.

17. Извѣстія Кіевскаго Университета: т. 54, № 10.

18. Извѣстія Спб. Біологической Лабораторіи: т. 13, № 2.

19. Извѣстія Спб. Политехническаго Института, отд. т. е. м.: т. 20, № 2; т. 21, №№ 1—2; т. 22, № 1.

20. Извѣстія Спб. Политехническаго Института, отд. э. ю.: т. 20.

21. Извѣстія Технологическаго Института Имп. Николая I: т. 22.

22. Извѣстія Императ. Николаевскаго Университета: т. 5, вып. 2.

23. Извѣстія Общества для содѣйствія улучшенію и развитію мануфактурной промышленности: т. 18, №№ 1—9.

24. Извѣстія Московскаго Коммерческаго Института: 1913 г. Кн. 1; 1914 г. Кн. 2.

25. Природа: 1914 г., №№ 1—11.

26. Протоколы Кавказскаго Медицинскаго Общества: т. 50.

27. Протоколы засѣданій И. Спб. Общества Естествоиспытателей: т. 44, №№ 4—8; т. 45, №№ 1—3.

28. Труды Бакинскаго Отдѣленія И. Р. Техническаго Общества: т. 27, №№ 3—4; т. 28, №№ 1—2.

29. Труды Геологическаго Комитета: Новая серія, №№ 84, 85, 87, 88, 89, 93.

30. Труды И. Вольнаго Экономическаго Общества: 1913 г. №№ 2—6; 1914 г., №№ 1—2.

31. Труды И. Спб. Общества Естествоиспытателей: т. 42, № 4.

32. Труды Общества Естествоиспытателей при Казанскомъ Университетѣ: т. 45, №№ 1—6.

33. Фармацевтическій Журналъ: т. 53.

34. Фармацевтъ-Практикъ: т. 21.

B. Иностранныя.

1. American Journal of Science: vol. 37 and 38.

2. Annales de la Sociedad cientifica Argentina: t. 75, №№ 4—6; t. 77, №№ 1—4, 6.

3. Annales de la Faculté de Sciences de Marseille: t. 21, №№ 1—3.

4. Annales Scientifique de l'Université de Jassy: t. 8, №№ 1—2.

5. Annales de la Sociétè Scientifique de Bruxelles: t. 38, №№ 1—2.

6. Annales de K. K. Naturhistorischen Hofmuseums: Bd. 27, № 4.

7. Annals of the New-York Academy ot Sciences: vol. 23, pp. 1—143.

8. Annuaire de l'Academie Royale de Belgique: 1813 et 1914.

9. Archives des sciences physiques et naturelles: tt. 37 et 38, №№ 7—9.

10. Atti della Reale Academia dei Lincei: vol. 23, semestr. 1, №№ 1—9, 11—12; semestr. 2, № 1.

11. Atti della Societa Italiana per il progresso: 6 Reunione.

12. Annales de la Sociedad Quimica Argentina: t. 1, №№ 4—5.

13. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft: J. 47, №№ 1—12.

14. Bulletin de l'Academie Royale des sciences et de lettres de Danemark: 1913, № 6; 1914, №№ 1—2.

15. Bulletin de la Sociétè des sciences de Boucarest: t. 22, № 6; t. 23, №№ 1—2.

16. Bulletin de la Sociétè chimique de France: 4 série, tt. 13—14, №№ 1—13.

17. Bulletin de l'Academie Royale de Belgique: 1913, №№ 4—12; 1914, №№ 1—4.

18. Bulletin des sciences pharmacologiques: t. 21, №№ 1—6.

19. Bulletin of the Massachusetts Institute of Technology: vol. 49, № 2.

20. Bulletin of the Bureau of Standards: vol. 9, № 4; vol. 10, №№ 1—3.

21. Bulletin of the U. S. Geolog. Survey: №№ 522; 525—539; 542, 545, 555.

22. Chemisches Centralblatt: 1914. Bd. I; Bd. II, №№ 1—4. 5 Folge, 18 Jahr.

23. Chemical Abstracts: vol. 8.

24. Cazetta Chimica Italiana: t. 44.

25. Journal of the Franklin Institute: vol. 177; 178, №№ 1—2.

26. Journal of physikal Chemistry: vol. 18, №№ 1—6.

27. Journal of the London Chemical Society: vol. 105—106, №№ 1—6, 8, 9, 11.

28. Journal of the Tokyo Chimical Society: vol. 35, №№ 1—10.

29. Journal of the Society of Chemical Industry: vol. 33, №№ 1—21.

30. Journal of the American Chemical Society: vol. 36, №№ 1—7.

31. Journal of the Waschington Academy of Sciences: vol. 4, №№ 1—19.

32. Memorie della R. Academia in Modena: Ser. III, vol. X, part. 2.

33. Monatschefte für Chemie: Bd. 35, №№ 1—6.

34. Nature: A weckly illustrated Journal of Sciences: vol. 92, 93, №№ 2314—2334, 2336—2339; vol. 94, №№ 2340—2347, 2349—2352.

35. Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences: vol. 49, №№ 1—11.

36. Proceedings of the Cambridge philosophical Society: vol. 17, №№ 4—6; vol. 18, № 1.

37. Proceedings of the section of Sciences Amsterdam: vol. 15, №№ 1—2.

38. Proceedings of the London Chemical Society: vol. 30, №№ 423—431, 433—434.

39. Proceedings of the American Philosophical Society: vol. 49, 50, 51. Gener. Index., 58, № 212.

40. U. S. G. S. Professional Parer: №№ 76, 78—80, 85—A, B, C.

41. Rad Jugoslavenske Akademije: кн. 200.

42. Le Radium. La radioactivité, les radiations, l'ionisation: t. 11, №№ 1—6.

43. Recueil de travaux chimique de Pays-Bas et de la Belgique: Ser. 3, t. 3, №№ 1—5.

44. Repertoire et archives de pharmacie: t. 26, №№ 1—7.

45. Revue de questions scientifiques: 3 ser. tt. 25; 26, № 1.

46. Revue generale de chimie pure et appliqué: t. 17, №№ 1—14.

47. Revue d'Elektrochimie et d'Elektrometallurgie: t. 8, №№ 1—4.

48. The Petroleum Review: vol. 30; 31, №№ 624—626, 630, 633—641, 643—645.

49. Water Supply Paper U. S. G. S. №№ 292, 295, 302, 303, 305, 307, 308, 314, 315, 317—320, 333, 334, 337.

50. Verhandelingen d. K. Acad. v. Wettenschappen: vol. 11, №№ 5—6.

51. Verslag v. d... Gewrone Verhanderingen: vol. 21, №№ 1—2.

52. Zeitschrift für angewandte Chemie: Bd. 27, №№ 1—26, 28—58.

53. Zeitschrift für physikalische Chemie: Bd. 86, 87, 88. №№ 1—2.

Личный составъ Физико-Химическаго Общества къ 1-му января 1915 г.

Президентъ Общества: Александръ Александровичъ Яковкинъ.

Вице-президентъ: Абрамъ Федоровичъ Іоффе.

Совѣтъ Русскаго Физико-Химическаго Общества.

Александръ Александровичъ Яковкинъ.
Левъ Александровичъ Чугаевъ.
Петръ Ивановичъ Шестаковъ.
Алексѣй Евграфовичъ Фаворскій.
Николай Николаевичъ Соковнинъ.
Вячеславъ Евгеніевичъ Тищенко.
Николай Антоновичъ Пушинъ.
Абрамъ Федоровичъ Іоффе.
Дмитрій Сергѣевичъ Рождественскій.
Митрофанъ Михайловичъ Глаголевъ.
Николай Александровичъ Гезехусъ.
Варвара Александровна Шапошникова.
Дмитрій Константиновичъ Бобылевъ.
Павелъ Сигизмундовичъ Эренфестъ.

Отдѣленіе Химіи.

Предсѣдатель Отдѣленія и Совѣта: Александръ Александровичъ Яковкинъ.

Вице-предсѣдатели:

Левъ Александровичъ Чугаевъ.
Петръ Ивановичъ Шестаковъ.

Совѣтъ Отдѣленія Химіи.

Дѣлопроизводитель: къ 1 января не избранъ.

Члены Совѣта городскіе:

Сергѣй Васильевичъ Лебедевъ.
Надежда Олимпіевна Зиберъ-Шумова.
Петръ Ивановичъ Шестаковъ.

Левъ Александровичъ Чугаевъ.
Иванъ Ивановичъ Жуковъ.
Михаилъ Степановичъ Вревскій.

Члены Совѣта иногородніе:

Александръ Васильевичъ Сперанскій.
Николай Матвѣевичъ Кижнеръ.
Владиміръ Федоровичъ Тимофеевъ.

Казначей: Николай Николаевичъ Соковнинъ.
Редакторъ: Алексѣй Евграфовичъ Фаворскій.
Помощникъ редактора: Константинъ Ипполитовичъ Дебу.
Помощникъ дѣлопроизводителя: Вадимъ Николаевичъ Божовскій.
Библіотекарь: Владиміръ Ивановичъ Долголенко.

Ревизіонная Комиссія.

Павелъ Людвиговичъ Мальчевскій.
Дмитрій Несторовичъ Монастырскій.
Владиміръ Робертовичъ Тизенгольтъ.

СПИСОКЪ ЧЛЕНОВЪ.

1. Абкинъ, Гиршъ Лейзеровичъ, кандидатъ. Луганскъ, Екатеринославской губ.

Александровъ, Александръ Федосѣевичъ, лаборантъ. Петроградъ, Забалканскій проспектъ, 19. Центральная химическая лабораторія Министерства Финансовъ.

Александровъ, Дмитрій Константиновичъ, кандидатъ. Москва, Самотека, первый Волхонскій пер., д. 13, кв. 5.

Александровъ, Николай Александровичъ, профессоръ. Томскъ, Университетъ, Фармацевтическая лабораторія.

Алексѣевъ, Андрей Владимировичъ. Петроградъ, Горный Институтъ.

Альбицкій, Алексѣй Андреевичъ, профессоръ. Харьковъ, Университетъ, химическая лабораторія.

Альперовичъ, Григорій Абрамовичъ, инженеръ-химикъ. Одесса, Балтская дор., 2. Акціонерное О-во Черноморской маслобойни.

Аммосова, Софія Николаевна, окончившая московскіе Высшіе Женскіе Курсы.

Андреевъ, Иванъ Ивановичъ, лаборантъ. Петроградъ. Большая монетная, 13, кв. 49.

10. Андреевъ, Николай Николаевичъ, лаборантъ. Петроградъ. Лабораторія Ветеринарнаго Управленія. Пантелеймоновская, 4, кв. 3.

Анненковъ, Александръ Ивановичъ, лаборантъ. Москва, Университетъ, лабораторія органической и аналитической химіи.

Антоновъ, Георгій Николаевичъ. Петроградъ. Хим. лаб. Академіи Наукъ, В. О., 8 л., 17.

Антроповъ, фонъ, Андрей Романовнчъ, лаборантъ. Рига, Политехническій Институтъ.

Арбузовъ, Александръ Ерминингельдовичъ, профессоръ. Казань, Университетъ, химическая лабораторія.

Арензонъ, Елена Давыдовна, докторъ химіи Неапол. Университета. Спб. Серпуховская, 1, кв. 30.

Арреніусъ, Сванте, профессоръ, почетный членъ Общества. (Professor Dr. Svante August Arrhenius. Experimentalfältet vid Stockholm, Nobel Institutet. Sverige).

Асѣевъ, Николай Пудовичъ, профессоръ. Петроградъ, В. О., 21 линія, Горный Институтъ, кв. 28.

Аушкапъ, Юлій Ивановичъ, инженеръ-технологъ. Петроградъ Технологическій Институтъ, Химическая лабораторія.

Афанасьева, Ольга Константиновна, лаборантка О-ва Предохраненія дерева. Петроградъ. Улица Жуковскаго. 47.

20. Афанасьевъ, Александръ Петровичъ, старшій лаборантъ Централ. Химич. Лабораторіи Минист. Финансовъ въ Одессѣ. Одесса, Уютная, 5.

Афанасьевъ, Борисъ Павловичъ, кандидатъ. Петроградъ, Университетъ, химическая лабораторія.

Ашкинази, Габріэль Абрамовичъ, докторъ Цюрихскаго Университета. Одесса, Канатный пер., 5.

Бабацъ, Самуилъ Петровичъ, окончившій Технологическій институтъ въ Мюнхенѣ. Одесса, Базарная, 25.

Байковъ, Александръ Александровичъ, профессоръ. Петроградъ, Политехническій Институтъ, химическая лабораторія.

Баландина, Вѣра Арсеньевна. Москва, Воздвиженка, д. Брискорнъ.

Банковскій, Викторъ Константиновичъ лборантъ Централ. Химич. Лабор. Минист. Финансовъ въ Одессѣ.

Барзиловскій, Яковъ Николаевичъ, профессоръ. Кіевъ, Университетъ, химическая лабораторія.

Барутъ, Артуръ Яковлевичъ, лаборантъ Централ. Химической Лабораторіи Минист. Финансовъ. Москва.

Басковъ, Александръ Васильевичъ, кандидатъ. Петроградъ, Николаевская ул., 59, кв. 4.

30. Баталинъ, Вадимъ Сергѣевичъ, окончившій Петроградскій Университетъ. Петроградъ, Витебская улица, № 5—6, кв. 9.

Бебешинъ, Константинъ Васильевичъ. Москва, Университетъ, медицинская химическая лабораторія.

Бевадъ, Иванъ Ивановичъ, профессоръ. Варшава, Кошиковая ул., д. 63, кв. 4.

Бедфордъ, Фредъ [Fred Bedford, Dr. Phil., B. Sc. London. Sleaford (England), Thornhayes].

Безбородько, Николай Ивановичъ, лаборантъ. Новочеркасскъ, Политехническій Институтъ, Кабинетъ прикладной геологіи. Московская, № 59.

Безсоновъ, Дмитрій Афанасьевичъ. Пенза, Губернская химическая лабораторія при Казенномъ винномъ складѣ.

Бекетовъ, Владиміръ Николаевичъ, кандидатъ. Петроградъ, В. О., 8 линія, д. 17.

Белленъ, фонъ-деръ, Елисавета Константиновна, окончившая Женскій Педагогическій Институтъ. Петроградъ, В. О., 9 линія, 18, кв. 6.

Беркенгеймъ, Борисъ Моисеевичъ, лаборантъ Университета А. Л. Шанявскаго. Москва.

Бехтеревъ, Петръ Владиміровичъ, инженеръ - металлургъ. Петроградъ, Малая Вульфова улица, № 3, кв. 6.

40. Биронъ, Евгеній Владиславовичъ, профессоръ. Петроградъ, Лѣсной Институтъ, химическая лабораторія.

Блахеръ, Карлъ Карловичъ, адъюнктъ-профессоръ. Рига, Политехническій Институтъ.

Блохъ, Максъ Абрамовичъ. Двинскъ, Караваны, 10, кв. 4.

Богомолецъ, Иванъ Васильевичъ, кандидатъ Университета. Петроградъ, В. О., 10 линія, д. 33. Высшіе Женскіе Курсы.

Богородскій, Алексѣй Яковлевичъ, приватъ-доцентъ. Казань, химическая лабораторія Университета.

Богоявленскій, Александръ Дмитріевичъ, проф. Юрьевъ Университетъ, химическая лабораторія.

Божовскій, Вадимъ Николаевичъ, кандидатъ. Петроградъ, Университетъ, химическая лабораторія.

Боркъ, Иванъ Юльевичъ, кандидатъ. Шлиссельбургъ, Пороховой заводъ.

Бородулинъ, Михаилъ Васильевичъ, окончившій Петроградскій Университетъ. Петроградъ, Бассейная, 60, кв. 61.

Браунеръ, Богуславъ Францевичъ, профессоръ, Прага (Praha, VI, Chemicky ustav).

50. Бремме, Вильгельмъ Эдуардовичъ, } владѣльцы частной химич.
Бремме, Эдуардъ Эдуардовичъ, } лабор., В. О., 12 лин., д. 37.

Бріо, Наталія Петровна, оконч. М. В. Ж. Курсы. Москва. Новая Басманная, 23, химическая лабораторія Чичкина.

Бубновъ, Николай Александровичъ, кандидатъ. Петроградъ, Гатчинская улица, № 21.

Будрикъ, Викторъ Михайловичъ, химикъ при управленіи Минеральныхъ водъ. Пятигорскъ.

Буравцовъ, Владиміръ Сергѣевичъ, лаборантъ. Варшава, Политехническій Институтъ, химическая лабораторія.

Бурдаковъ, Василій Яковлевичъ, и. д. профессора. Екатеринославъ, Горный Институтъ, лабораторія аналитической химіи.

Бурксеръ, Евгеній Самуиловичъ, завѣдующій Радіологической Лабораторіей Отд. Императорскаго Русскаго Техническаго О-ва въ Одессѣ.

† Бутлеровъ, Александръ Михайловичъ. Скончался 5-го августа 1886 г.

Бушковъ, Николай Александровичъ. Петроградъ, Технологическій Институтъ, химическая лабораторія.

60. Бызовъ, Борисъ Васильевичъ, кандидатъ. Петроградъ, Фонтанка, д. 173, кв. 6.

Быковъ, Сергѣй Федоровичъ, преподаватель Новочеркасскаго Политехникума. Лабораторія общей металлургіи.

Бѣлоцерковскій, Алексѣй Владиміровичъ, преподаватель. Новгородъ-Волынскъ, Волынской губ., Заводская улица, д. Лурье.

Бѣляевъ, Николай Тимофеевичъ, репетиторъ Михайловской Артиллерійской Академіи.

Валицкій, Вячеславъ Эмериковичъ, докторъ медицины. Петроградъ. Невскій проспектъ, 104, кв. 270.

Вальгисъ, Владиміръ Карловичъ, лаборантъ. Петроградъ, Сосновка, Политехническій Институтъ.

Вальденъ, Павелъ Ивановичъ, профессоръ. Рига, Политехническій Институтъ, химическая лабораторія.

Валяшко, Николай Авксентьевичъ, профессоръ. Харьковъ, Университетъ. Сумская, 41, Фармацевтическая лабораторія.

Ванинъ, Иванъ Ивановичъ, лаборантъ. Новочеркасскъ, Донской Политехническій Институтъ, лабораторія органической химіи.

Ваншейдтъ, Алексѣй Александровичъ, лаборантъ. Женскій Медицинскій Институтъ.

70. Васильева, Александра Феофилактовна, преподавательница. Петроградъ, Высшіе Женскіе Курсы.

Васильевъ, Алексѣй Михайловичъ, привать-доцентъ. Казань, Университетъ, химическая лабораторія.

Васильевъ, Владиміръ Николаевичъ, окончившій Петроградскій Университетъ. Петроградъ, Большая Гребецкая, 27, кв. 7.

Веймарнъ, фонъ, Петръ Петровичъ, экстраординарный профессоръ Горнаго Института. Петроградъ, В. О., 21 линія, д. 2, кв. 29.

Вейнштейнъ, Григорій Эммануиловичъ, инженеръ-технологъ. Одесса, Николаевскій бульваръ, 10.

Вейсе, фонъ, Готфридъ Оттоновичъ. Beau Reveil, Lausanne (Швейцарія).

Величковская, Татьяна Дмитріевна, лаборантъ Стебутовскихъ сельско-хозяйственныхъ курсовъ. Петроградъ, В. О., Тучковъ пер., 11, кв. 47.

Веллеръ, Соломонъ Моисеевичъ, ассистентъ. Тифлисъ, Верійскій спускъ, 5.

Вельцъ, Левъ Францевичъ, кандидатъ. Петроградъ, фабрика Паля за Невской заставой.

Вернадскій, Владиміръ Ивановичъ, академикъ. Петроградъ, В. О., 7 линія, № 2.

80. Верховскій, Вадимъ Никандровичъ. Петроградъ Петроградская сторона, М. Посадская, 19, кв. 9.

Вильде, Владиміръ Альбертовичъ. Казань, улица Академическая 1-ая, д. Свинтицкой, кв. 4.

Винокурова, Клавдія Ѳедотовна, окончившая В. Ж. К. Москва, Новая Басманная 23, Химическая лабораторія Чичкина.

Витторфъ, фонъ, Николай Михайловичъ, полковникъ. Петроградъ, Михайловская Артиллерійская Академія, кв. 19.

Владиміровъ, Николай Александровичъ, кандидатъ. Петроградъ, В. О., 1 линія, 6, кв. 9.

Воано, Владиміръ Густавовичъ, Лаборантъ. Лѣсной Институтъ, химическая лабораторія.

Вознесенскій, Николай Николаевичъ, инженеръ технологъ, Docteur des sciences. Москва. Прохоровская Трехгорная мануфактура.

Волконскій, князь, Григорій Дмитріевичъ, лаборантъ, начальникъ искусствен. освѣщенія Имп. Московскихъ театровъ. Москва, Университетъ.

Вологдинъ, Сергѣй Петровичъ, профессоръ. Новочеркасскъ, Политехникумъ.

Волхонскій, Евгеній Дмитріевичъ, ассистентъ. Москва, Петровское-Разумовское, Сельскохозяйственный Институтъ, химическая лабораторія.

90. Вормсъ, Владиміръ Васильевичъ, профессоръ, Саратовъ, Университетъ.

Ворожейкинъ, Федоръ Юрьевичъ. Петроградъ, В. О., 13 лин., 44, кв. 8.

Ворожцовъ, Николай Николаевичъ, лаборантъ. Варшава, Политехническій Институтъ.

Вревскій, Михаилъ Степановичъ, лаборантъ. Петроградъ, В. О., 18 линія, д. № 9, кв. 2.

Вуколовъ, Семенъ Петровичъ, помощникъ завѣдующаго Научно-Техническою лабораторіею Морского Вѣдомства. Петроградъ, Гребной Портъ.

Вѣнковъ, Николай Ивановичъ. Москва, 4-я Мѣщанская, № 14, кв. 7.

Гагенъ-Торнъ, Викторъ Эдуардовичъ, членъ Техническаго Комитета Главнаго Управленія неокладныхъ сборовъ и казенной продажи питей (постоянный членъ Общества). Петроградъ, Измайловскій полкъ, 5 рота, д. 7.

Гадаскинъ, Даніилъ Давыдовичъ, инженеръ-технологъ. Петроградъ, уголъ Загороднаго и Серпуховской, Женскіе Политехническіе курсы.

Галлай, Максимъ Марковичъ, инженеръ химикъ. г. Бѣлый, Бакинской губ. Заводъ Каспійско-Черноморскаго Об-ва.

Галлеръ, Альфонсъ, профессоръ (постоянный членъ Общества). (Prof. H. Haller, Paris, 10, Rue Vauquelin).

100. Ганике, Евгеній Александровичъ, лаборантъ. Петроградъ,

Аптекарскій островъ, Институтъ Экспериментальной Медицины.

Гарднеръ, Даніилъ Даніиловичъ, лаборантъ. Петроградъ, Технологическій Институтъ.

Гвоздовъ, Сергѣй Петровичъ, лаборантъ. Пл. Александринскаго театра, д. 9, кв. 34.

Герасимовъ, Алексѣй Федоровичъ, приватъ-доцентъ. Казань, Университетъ.

Герасимовъ, Дмитрій Григорьевичъ, лаборантъ. Москва, Нѣмецкая ул., Имп. Техническое Училище.

Герръ, Викторъ Федоровичъ, завѣдующій химической лабораторіей Императорскаго Русскаго Техническаго Общества въ Баку.

Гинзбергъ, Александръ Семеновичъ, профессоръ. Петроградъ, Лицейская ул., д. 11.

Глаголева, Александра Александровна, лаборантъ. Петроградъ, Высшіе Женскіе Курсы Лохвицкой-Скалонъ.

Глазуновъ, Александръ Ильичъ, инженеръ-металлургъ. Политехническій Институтъ, лабораторія общей химіи.

Глѣбко, Александръ Александровичъ, кандидатъ. Петроградъ, Университетъ, Химическая Лабораторія.

110. Годлевскій, Иванъ Осиповичъ, лаборантъ. Варшава, Университетъ, химическая лабораторія.

Голантъ, Борисъ Яковлевичъ, окончившій Университетъ. Преображенская, 29, кв. 1.

Голгофскій, Александръ Александровичъ. Кіевъ. Университетъ, лабораторія технической химіи.

Голубевъ, Порфирій Григорьевичъ, докторъ медицины. Петроградъ, Сергіевская, 5.

Голубицкій, Николай Акимовичъ, химикъ Охтенскаго Порохового завода. Петроградъ, Охтенскій Пороховой заводъ химическая лабораторія.

Гончаровъ, Валентинъ Павловичъ, инженеръ-технологъ. Петроградъ, Церковная улица, № 5.

Горбовъ, Александръ Ивановичъ, преподаватель Николаевской Инженерной Академіи. Петроградъ, В. О., 7 линія 18, кв. 9.

Городковъ, Борисъ Николаевичъ, окончившій Университетъ, Звѣринская, 40/42, кв. 5.

Горскій, Александръ Іосифовичъ. Петроградъ. Главная Палата. Мѣръ и Вѣсовъ, Забалканскій проспектъ, 19.

Гребенщиковъ, Илья Васильевичъ, лаборантъ. Петроградъ, Карповка, 36, кв. 16.

120. Гребневъ, Павелъ Дмитріевичъ, инженеръ-технологъ. Новочеркасскъ, Политехникумъ.

Горячевъ, Алексѣй Алексѣевичъ, лаборантъ. Москва, Дѣвичье поле, Физ. Химич. Инст. Выс. Жен. Курсовъ.

Григорьевъ, Михаилъ Михайловичъ. Кіевъ, Коммерческій Институтъ, Лабораторія Технической Химіи.

Гринаковскій, Константинъ Петровичъ, лаборантъ. Смѣла, Кіевской губ.

Гринбаумъ, Альфредъ Морицовичъ, преподаватель. Одесса, Малый пер., Коммерческое училище Гофмана.

Грожанъ, Юлій Августовичъ. Петроградъ, Технологич. Институтъ, Химич. Лабораторія.

Гулевичъ, Владиміръ Сергѣевичъ, профессоръ. Москва, Шереметевскій переулокъ, д. Университета.

Гулевъ, Александръ Андреевичъ, инженеръ-технологъ. Одесса. Бугаевская, 56. Рафинадный заводъ.

Гундеръ, Александръ Іосифовичъ. Харьковъ, Технологическій Институтъ, Химическая Лабораторія.

Гурвичъ, Левъ Гавріиловичъ, завѣдующій химической лабораторіей Правленія Т-ва Бр. Нобель.

130. Гуревичъ, Семенъ Григорьевичъ, инженеръ-технологъ. Москва. Неглинный проѣздъ, № 15.

Гурьяновъ, Василій Васильевичъ, лаборантъ. Казань. Университетъ, химическая лабораторія.

Гуттъ, Иванъ Федоровичъ. Баку, Бѣлый городъ, заводъ Шибаева.

Даинъ, Григорій Владиміровичъ, лаборантъ. Кіевъ. Университетъ, химическая лабораторія.

Даинъ, Сергѣй Владиміровичъ, лаборантъ. Томскъ, Технологическій Институтъ.

Дворжанчикъ, Сигизмундъ Владиславовичъ. Ст. лаборантъ Центральной химической лабораторіи Минист. Финансовъ въ Москвѣ.

Дворковичъ, Павелъ Семеновичъ, магистръ фармаціи. Mr. P. Dvorkoviz 1, Broad St. Place, London E. C.

Дебу, Константинъ Ипполитовичъ, лаборантъ высшихъ Женскихъ Курсовъ. Петроградъ, В. О. 11 линія, 42.

Дейбнеръ, Вильгельмъ Александровичъ, инженеръ-технологъ. Рига, Политехническій Институтъ, Химическая Лабораторія.

Демьяновъ, Николай Яковлевичъ, профессоръ. Московскій Сельско-хозяйственный Институтъ, Петровско-Разумовское.

140. Демьяновскій, Сергѣй Яковлевичъ. Москва, Университетъ, Медицинская Химическая Лабораторія.

Дехановъ, Владиміръ Николаевичъ. Петроградъ, Главное Артиллерійское Управленіе, Можайская, № 39, кв. 13.

Джонсъ, Валентинъ Николаевичъ, профессоръ. Ясенки, Тульской губ.

Дитрихъ, Маріанъ Корнеліевичъ. Москва, Плющиха, № 55, кв. 3.

Діанинъ, Александръ Павловичъ, профессоръ. Петроградъ, Императорская Военно-Медицинская Академія.

Діанинъ, Николай Павловичъ, завѣдующій Минскимъ Губернскимъ Акцизнымъ управленіемъ.

Діонисьевъ, Дмитрій Емельяновичъ, лаборантъ. Варшава, Университетъ.

Добросердовъ, Дмитрій Константиновичъ, профессоръ. Кіевъ. Политехническій Институтъ, д. № 14, кв. 48.

Доброхотовъ, Александръ Николаевичъ. Петроградъ. Инспекторъ Главной Палаты мѣръ и вѣсовъ. Забалканскій пр., 19, кв. 9.

Добрянскій Александръ Флавіановичъ, окончившій Университетъ. Петроградъ, В. О. Средній пр., 14, кв. 2.

150. Долговъ, Борисъ Емельяновичъ, горный инженеръ. Петроградъ, Университетъ, химическая лабораторія.

Долголенко, Владиміръ Ивановичъ, лаборантъ. Петроградъ, Университетъ, химическая лабораторія.

Дорошевскій, Антонъ Григорьевичъ, завѣдующій Московской центральной лабораторіей Министерства Финансовъ. Москва, центральная лабораторія Министерства Финансовъ.

Дояренко, Марія Николаевна, окончившая Высшія Женскіе Курсы. Москва, Петровское Разумовское, сельскохозяйственный Институтъ.

Драшусовъ, Александръ Евгеніевичъ, Штабсъ-капитанъ. Петроградъ, Михайловская Артиллерійская Академія.

Дрйеръ, Фридрихъ Эмиліевичъ, лаборантъ. Петроградъ, Сосновка, Политехническій Институтъ, химическая лабораторія.

Дукельскій, Маркъ Петровичъ, приватъ-доцентъ. Кіевъ. Высшіе Женскіе Курсы, Фундуклеевская, 51.

Дунинъ, Аркадій Алексѣевичъ, лаборантъ, Казань, Университетъ.

Дурдинъ, Александръ Дмитріевичъ, кандидатъ. Петроградъ, Знаменская, д. 33.

Евреиновъ, Викторъ Григорьевичъ, завѣд. лабораторіей Николаевской м-ры С. Морозова, Орѣхово-Зуево, Владимірской губ.

160. Егорова, Вѣра Ивановна, лаборантъ. Высшіе Женскіе Курсы. Петроградъ, В. О., Малый пр., д. 33, кв. 6.

Егоровъ, Иванъ Васильевичъ, профессоръ. Кіевъ, Университетъ, техническая лабораторія.

Езерскій, Витольдъ Осиповичъ, окончившій Московск. Университетъ. Москва, Прѣсня, фабрика Прохорова.

Ельчаниновъ, Евгеній Семеновичъ, лаборантъ. Одесса, Университетъ, химическая лабораторія,

Ерчиковскій, Георгій Осиповичъ, преподаватель. Варшава, Политехническій Институтъ, лабораторія физической химіи.

Есьманскій, Павелъ Матвѣевичъ. Екатеринославъ, Горный Институтъ.

Ефремовъ, Николай Николаевичъ, инж. металлургъ. Петроградъ. Лѣсной, Политехническій Инст., химическая лабораторія.

Жарковъ, Петръ Михайловичъ, докторъ философіи. Ново-Николаевскъ, Томской губ., Потанинская 15.

Ждановичъ, М. Л., поручикъ артиллеріи. Самара, заводъ взрывчатыхъ веществъ.

Ждановъ, Левъ Адріановичъ, инженеръ-технологъ, Харьковъ Журавлевская, 1.

170. Жемчужный, Сергѣй Федоровичъ, горный инж., лаборантъ. Петроградъ, Сосновка, Политехническій Институтъ, химическая лабораторія.

Жуковъ, Алексѣй Александровичъ, докторъ философіи. Петроградъ, Боровая, 86.

Жуковъ, Иванъ Ивановичъ, лаборантъ. Петроградъ, Университетъ, химическая лабораторія.

Забудскій, Григорій Александровичъ, генералъ-маіоръ, профессоръ Михайловской Артиллерійск. Акад. Петроградъ, уголъ Парадной и Госпитальной, № 5/3.

Завидзскій, Янъ Яновичъ, профессоръ. Prof. Dr. Jan von Zawidzki. Landwirtschaftliche Hochschule in Dublany bei Lemberg. Oesterreich.

Заврiевъ, Давидъ Христофоровичъ, преподаватель Женскихъ Политехническихъ Курсовъ. Петроградъ, Б. Московская, 3, кв. 54.

Зайцевъ, Михаилъ Михайловичъ, профессоръ. Новочеркасскъ, Ямская, 21.

Залесскiй, Иванъ Адамовичъ, лаборантъ. Петроградъ, Женскiй медицинскiй Институтъ.

Залькиндъ, Юлiй Сигизмундовичъ, лаборантъ. Петроградъ, Технологическiй Институтъ, химическая лабораторiя.

180. Залѣскiй, Станиславъ Iосафатовичъ, профессоръ, членъ ученаго Комитета М-ва Народнаго просвѣщенiя (постоянный членъ Общества). Петроградъ, Сергiевская ул., д. 20, кв. 18.

Захаровъ, Викторъ Валентиновичъ, ассистентъ. Москва, Мiусская площадь. Университетъ Шанявскаго.

Зелинскiй, Николай Дмитрiевичъ, профессоръ, Завѣдывающiй Петроградской центральной лабораторiей Министерства Финансовъ. Политехническiй Институтъ, химическая лабораторiя.

Зиберъ-Шумова, Надежда Олимпiевна, докторъ медицины. Петроградъ, Аптекарскiй островъ, Институтъ Экспериментальной Медицины. Лопухинская, 12.

Зубовъ, Павелъ Васильевичъ. Москва, Б. Алексѣевская, домъ Зубовой № 9, Университетъ, химическая лабораторiя.

Зуевъ, Михаилъ Дмитрiевичъ, профессоръ. Харьковъ, Технологическiй Институтъ. лабораторiя сахарнаго производства.

Иваницкая, Агнiя Петровна, окончившая Петроград. Женскiе Политехническiе Курсы. Петроградъ, Измайловскiй пр., 12-ая рота, д. № 6, кв. 7.

Ивановъ, Дмитрiй Васильевичъ. Петроградская сторона, Газовая, 15, кв. 51.

вановъ, Сергѣй Леонидовичъ, магистрантъ физiологiи растенiй. Петроградъ. Петроград. сторона, Съѣзжинская ул., 22, кв. 54.

Ижевскiй, Василiй Петровичъ, профессоръ. Кiевъ, Политехническiй Институтъ.

190. Избековъ, Владимiръ Алексѣевичъ, Кiевъ, Политехническiй Институтъ.

Изгарышевъ, Николай Алексѣевичъ, Москва, Лялинъ пер. д. Изгарышевой № 11, кв. 12.

Измаильскiй, Всеволодъ Александровичъ, инженеръ-химикъ. Петроградъ, Центральная Научно-Техническая Лабораторiя Военнаго Вѣдомства. Уголъ Госпитальной и Парадной ул.

Ильинскій, Михаилъ Александровичъ, Uerdingen am Rhein, Wallgarten, 7.

Ильинъ, Левъ Федоровичъ, проф. Военно-Медицинской Академіи (постоянный членъ Общества). Петроградъ, Литейный пр. 51, кв. 2.

Ильинъ, Михаилъ Дмитріевичъ, профессоръ. Петроградъ, Военно-Медицинская Академія. Нижегородская, 10, кв. 2.

Ильинъ, Сергѣй Ивановичъ, окончившій Петроград. Университетъ. Петроградъ, Петроград. сторона, Ропшинская ул., д. № 4/6, кв. 66.

Ипатьевъ, Владиміръ Николаевичъ, генералъ-маіоръ, профессоръ Михайловской Артиллерійской Академіи. Петроградъ, Выб. сторона, химическая лабораторія Артиллерійской Академіи.

Исаченко, Борисъ Васильевичъ, кандидатъ. Петроградъ, Надеждинская, 40, кв. 7.

Истоминъ, Алексѣй Васильевичъ, лаборантъ. Петроградъ, Университетъ, химическая лабораторія.

200. Каблуковъ, Иванъ Алексѣевичъ, профессоръ. Москва, Петровско-Разумовское, Московскій Сельскохозяйственный Институтъ.

Казанецкій, Павелъ Васильевичъ. Кіевъ, Политехническій Институтъ, физико-химическая лабораторія.

Кайгородовъ, Алексѣй Ивановичъ, преподаватель. Петроградъ, 6-я Рождественская, 4, кв. 8.

Калишевъ, Андрей Петровичъ, лаборантъ. Томскъ, Технологическій Институтъ, лабораторія аналитической химіи.

Каменскій. Иванъ Григорьевичъ, докторъ философіи (постоянный членъ Общества). Членъ Государственнаго Совѣта. Петроградъ, Б. Конюшенная, 19.

Конскій, Евгеній Іосифовичъ. Москва, М. Никитская, № 35, кв. 13.

Карасевъ, Василій Сергѣевичъ, химикъ Охтенскаго порохового завода. Петроградъ, Охта, Пороховые.

Караффа-Корбутъ, Владиславъ Викентьевичъ, инженеръ-металлургъ. Петроградъ, Аптекарскій проспектъ, 10, кв. 19. Политехникумъ.

Каретниковъ, Иванъ Васильевичъ, кандидатъ (пост. членъ Общества). Тейково, Владимірской губ.

Карповъ, Борисъ Григорьевичъ, завѣдующій лабораторій Гео-

логическаго Комитета. Петроградъ, В. О., Тучковъ пер. 11, кв. 12.

210. Карповъ, Леонидъ Николаевичъ. Петроградъ, Лабораторія Николаев. жел. дороги.

Карташевъ, Александръ Васильевичъ, лаборантъ. Казань, Университетъ.

Кауфманъ-Соловейчикъ, Любовь Эммануиловна, окончившая Высшіе Женскіе Курсы. Петроградъ, В. О., 4 линія, д. 31, кв. 3.

Кашинскій, Павелъ Александровичъ, преподаватель. Петроградъ, Нюстадская, № 3.

Кеммеръ, Борисъ Николаевичъ, инженеръ-технологъ. Новочеркасскъ, Донской Политехническій Институтъ. Скородумовская, 42.

Кеппенъ, Карлъ Федоровичъ, инженеръ-химикъ. Охтенскаго порохового завода. Петроградъ, Кавалергадская, 12, кв. 72.

Кесслеръ, Александръ Эдуардовичъ, кандидатъ. Симферополь, Таврической губерніи.

Кестнеръ, Евгеній Михайловичъ, лаборантъ Централ. Химич. Лаборат. Минист. Финансовъ. Одесса, Ришельевская, 48.

Кижнеръ, Николай Матвѣевичъ, профессоръ. Москва, Арбатъ, Никольскій пер., № 6, кв. 2.

Кирпичевъ, Александръ Константиновичъ, кандидатъ. Петроградъ, Петроградская сторона, Б. Проспектъ, № 51, кв. 15.

220. Клименко, Ефимъ Филимоновичъ, профессоръ. Одесса, Итальянскій бульваръ, № 9.

Климовъ, Борисъ Константиновичъ, инженеръ-технологъ. Петроградъ, Мытнинская набережная, № 11.

Кобылинскій, Николай Моисеевичъ, докторъ химіи Женевскаго Университета. Одесса, Екатерининская, 35.

Козловъ, Николай Александровичъ, лаборантъ. Москва. Университетъ, Лабораторія Органической и Технической Химіи.

Кокъ, Павелъ Генриховичъ, лаборантъ. Петроградъ, Университетъ, химическая лабораторія.

Колосовскій, Николай Александровичъ, докторъ физико-химическихъ наукъ Льежскаго Университета. Петроградъ, Англійскій пр., д. 22, кв. 15.

Колотовъ, Сергѣй Сильвестровичъ, преподаватель. Вятка, Николаевская, 36.

Комаровскій, Абрамъ Семеновичъ, лаборантъ Центральной Лабораторіи Минист. Финансовъ. Одесса, Успенская, 63.

Кондыревъ, Николай Викторовичъ, кандидатъ. Петроградъ, Химическая лабораторія Петроградскаго Порта, Новая Голландія.

Коноваловъ, Дмитрій Петровичъ, профессоръ, Товарищъ Министра Торговли и Промышленности. Петроградъ, В. О., Кадетская лин., 13.

230. Корвизи, профессоръ лицея (Corvisy Arthur. 31, Avenue Saint Susin, Limoges, France).

Кормилицынъ, Александръ Васильевичъ (постоянный членъ Общества). Петроградъ, Калашниковская набережная, д. 38, кв. 7.

Коробковъ, Петръ Сергѣевичъ, кандидатъ. Ст. Аша Балашовская Самаро-Златоустовской ж. д. Уральской губ.

Коссъ, Адамъ Кацперовичъ. Новочеркасскъ, Политехническій Институтъ, лабораторія, Московская, 59.

Костевичъ, Михаилъ Михайловичъ, капитанъ артиллеріи. Михайловская Артиллерійская Академія. Троицкая, 5, кв. 6.

Кочубей, Андрей Семеновичъ, лаборантъ. Кіевъ, Университетъ. химическая лабораторія.

Кошелевъ, Федоръ Федоровичъ, окончившій Петроградск. Университетъ. Москва, Маросейка, 11. Лабораторія искусственной резины.

Кравецъ, Владиміръ Павловичъ. Москва, Остоженка, д. 35, кв. 7.

Крапивинъ, Сергѣй Гавриловичъ, приватъ-доцентъ. Москва, Новинскій бульваръ, д. 34, Усковой.

Красносельскій, Николай Леонтьевичъ, магистръ фармаціи. Одесса, Коблевская, 41.

240. Красускій, Константинъ Адамовичъ, профессоръ (пост. членъ Общества). Кіевъ, Политехникумъ, химич. лабораторія.

Кревсъ, Карлъ Яковлевичъ, окончившій Университетъ. Екатеринодаръ, лабораторія опытнаго табаководства.

Крестинскій, Владиміръ Николаевичъ, лаборантъ. Петроградъ, Лѣсной Институтъ.

Крестовниковъ, Григорій Александровичъ, кандидатъ (пост. членъ Общества). Москва, правленіе фабрично-торговаго товарищества братьевъ Крестовниковыхъ.

Кршижановскій, Владиміръ Юліановичъ. Одесса, центральная лабораторія Министерства Финансовъ.

Крымъ, Веніаминъ Скіевичъ, горный инженеръ, завѣдывающій химической лабораторіей совѣта съѣзда Горнопромышленниковъ юга Россіи. Харьковъ, Пушкинская, 72.

Крюковъ, Валеріанъ Алексѣевичъ, полковникъ. Таврическая, 43.

Кузнецовъ, Меѳодій Ивановичъ, инженеръ-технологъ. Харьковъ, Технологическій Институтъ, кв. 21.

Кузнецовъ, Петръ Измайловичъ, профессоръ. Новочеркасскъ, Баклановскій проспектъ. Донской Политехническій Институтъ, химическая лабораторія.

Куликовъ, Иванъ Васильевичъ, лаборантъ. Москва, Университетъ, лабораторія органической и аналитической химіи.

250. Култашевъ, Николай Викторовичъ, приватъ-доцентъ. Юрьевъ, Солнечная, 7.

Курбатовъ, Владиміръ Яковлевичъ, преподаватель. Петроградъ, Технологическій Институтъ, Тучковъ пер., 11, кв. 49.

Курдюмовъ, Александръ Павловичъ, капитанъ. Петроградъ Госпитальная улица, № 3, кв. 5.

Куриловъ, Венедиктъ Викторовичъ, профессоръ. Варшава, Университетъ, химическая лабораторія.

Курнаковъ, Николай Семеновичъ, профессоръ. Петроградъ, В. О., 21 линія, Горный Институтъ, химическая лабораторія.

Курсановъ, Николай Ивановичъ, кандидатъ. Москва. Толстовскій переулокъ, д. Малевскаго-Малевича, кв. 17.

Кучеровъ, Левъ Михайловичъ, лаборантъ. Петроградъ, Университетъ, химическая лабораторія.

Кучеровъ, Михаилъ Михайловичъ, лаборантъ. Институтъ Инженеровъ Путей Сообщенія, Забалканскій, 9, кв. 19.

Ланговой, Сергѣй Петровичъ, профессоръ. Москва, Нѣмецкая улица, Техническое Училище.

Ландау, Маркъ Израиловичъ. Кіевъ, Левашевская, № 27.

260. Ландезенъ, Георгій Александровичъ, профессоръ. Юрьевъ, Садовая, 38-а.

Лащенко, Порфирій Николаевичъ, преподаватель. Новочеркасскъ, Донской Политехническій Институтъ, лабораторія физической химіи.

Лебедевъ, Сергѣй Васильевичъ. Петроградъ, Университетъ, химическая лабораторія.

Лебедевъ, Сергѣй Васильевичъ, профессоръ. Томскъ, Технологическій Институтъ, лабораторія питательныхъ веществъ.

Лебединскій, Вячеславъ Васильевичъ, окончившій Петроградск. Университетъ. Петроградъ, Кузнечный пер., 1, кв. 3.

Левальтъ-Езерскій, Михаилъ Киріановичъ, окончившій Петроградск. Университетъ. Петроградъ, Петроградск. Стор., Стрѣльнинская ул., д. № 10, кв. 17.

Лепешкинъ, Николай Николаевичъ, лаборантъ. Москва, центральная лабораторія Министерства Финансовъ.

Лескевичъ, Станиславъ Олимпіевичъ, лаборантъ. Варшава, Политехническій Институтъ.

Лидовъ, Александръ Павловичъ, профессоръ. Харьковъ, Технологическій Институтъ, кв. 24.

Линда, Степанъ Казиміровичъ, преподаватель. Вильна, среднее химико-техническое училище.

270. Логгиновъ, Николай Алексѣевичъ, лаборантъ. Кіевъ, Коммерческій Институтъ, лабораторіи аналитической химіи. Бибиковскій бульваръ.

Лоначевскій-Петруняка, Тимофей Ивановичъ, профессоръ. Кіевъ, Университетъ Св. Владиміра, фармацевтическая лабораторія, Маріинско-Благовѣщенская, 96.

Лонгиновъ, Виталій Витальевичъ, лаборантъ. Москва, Университетъ, лабораторія органической и аналитической химіи.

Лосевъ, Константинъ Константиновичъ, инженеръ-технологъ. Царское Сѣло, Колпинская ул., 48.

Лосевъ, Константинъ Ивановичъ, инженеръ-технологъ. Ст. Урюпинская, Донской области, новыя постройки.

Лукашукъ, Александръ Іосифовичъ. Макѣевка, область Войска Донского.

Луньякъ, Андрей Ивановичъ, врачъ. Петроградъ, Литейный проспектъ, № 51, кв. 2.

Лутсъ, Карлъ Якубовичъ, кандидатъ. Петроградъ, Фонтанка, 77, кв. 41.

Луцъ, Оскаръ Егоровичъ, профессоръ. Рига, Политехническій Институтъ.

Лѣпинъ, Александръ Ивановичъ, кандидатъ. Петроградъ. В. О., 16 линія, 35, кв. 5.

280 Любавинъ, Николай Николаевичъ, докторъ химіи (пост. членъ Общества). Москва, Новинскій бульваръ, д. Шанявскихъ.

Лялинъ, Леонидъ Ивановичъ, профессоръ. Новочеркасскъ, Политехническій Институтъ.

Магидсонъ, Онисимъ Юльевичъ, лаборантъ. Москва, Университетъ Шанявскаго.

Мазуренко, Василій Петровичъ, инженеръ-технологъ. Петроградъ. Женскіе Политехническіе Курсы. Серпуховская ул., 31, кв. 7.

Мальчевскій, Павелъ Людвиговичъ. Петроградъ, Выборгская сторона, Ломанскій пер., 7.

Мальчевскій, Сергѣй Павловичъ, Кронштадтъ, Минный классъ.

Маркманъ, Александръ Львовичъ. Петроградъ, Успенскій пер., № 5, кв. 12.

Марко, Дмитрій Мильтіадовичъ, приватъ-доцентъ. Казань, Грузинская ул., соб. домъ.

Мартюшевъ, Левъ Владиміровичъ. Петроградъ. М. Дворянская, 14, кв. 14.

Матвѣевъ, Мстиславъ Матвѣевичъ, кандидатъ.

290. Матисенъ, Софія Александровна, д-ръ философіи Цюрихск. У-тета. Петроградъ, Волховскій пер. 3, кв. 12.

Матовъ, Николай Дмитріевичъ. Одесса, Сергіевское Артиллерійское училище, химическая лабораторія.

Мацюлевичъ, Клавдій Робертовичъ, лаборантъ. Петроградъ, Университетъ, химическая лабораторія.

Медвѣдевъ, Анатолій Константиновичъ, профессоръ. Одесса, Университетъ, лабораторія физіологической химіи.

Меликовъ, Петръ Григорьевичъ, профессоръ. Одесса, Университетъ, химическая лабораторія.

† Менделѣевъ, Дмитрій Ивановичъ, скончался 20-го января 1907 года.

Меншуткинъ, Борисъ Николаевичъ, профессоръ. Петроградск. Политехническаго Института (пост. членъ Общества). Петроградъ, Сосновка, Политехническій Институтъ, химическая лабораторія.

Мережковскій, Борисъ Константиновичъ. Петроградъ, Петроградская сторона, Б. Проспектъ, 74, кв. 49.

Мещерскій, Борисъ Арсеньевичъ. Петроградъ, Петроградская сторона, Звѣринская, д. 7/9, кв. 20.

Миллеръ, Освальдъ Карловичъ. Москва. Малая Грузинская ул., д. 20.

300. Милобендзкій, Ѳаддей Игнатьевичъ, лаборантъ. Варшава, Политехническій Институтъ.

Мильскій, Викторъ Константиновичъ, лаборантъ Центральной химической лабораторіи Минист. Финансовъ въ Одессѣ.

Михайленко, Яковъ Ивановичъ, профессоръ. Томскъ, Технологическій Институтъ.

Монастырскій, Дмитрій Несторовичъ, лаборантъ. Петроградъ, Сосновка, Политехническій Институтъ, химическая лабораторія.

Моргулева, Офелія Моисеевна, докторъ философіи. Петроградъ, Петроградская сторона. Бол. просп., 104, кв. 35.

Мосешвили, Ясонъ Павловичъ, кандидатъ. Одесса, Университетъ, химическая лабораторія.

Мухинъ, Глѣбъ Евгеніевичъ. Харьковъ, Университетъ, химическая лабораторія.

Мюллеръ, Викторъ Артуровичъ, инспекторъ Главной Палаты Мѣръ и Вѣсовъ. Петроградъ, Забалканскій просп., № 19.

Мюллеръ, Евгеній Адольфовичъ, докторъ философіи Цюрихскаго У-та. Петроградъ, Измайловскій пр., 16, кв. 100.

Мюллеръ, Любовь Александровна. Петроградъ, Измайловскій просп., 16, кв. 100.

310. Мясоѣдовъ, Николай Николаевичъ, кандидатъ. Петроградъ, 7 Рождественская ул., д. № 9—11, кв. 4.

Нагорновъ, Николай Николаевичъ, лаборантъ. Петроградъ, Сосновка, Политехническій Институтъ, химическая лабораторія.

Наметкинъ, Сергѣй Семеновичъ, магистръ Химіи. Москва (Дѣвичье Поле, химическая лабораторія Высшихъ Женскихъ Курсовъ). Солянка, д. № 7, кв. 5.

Нарбутъ, Иванъ Ивановичъ, кандидатъ. Юрьевъ, Лифляндской губ., Пеплерская, 6.

Настюковъ, Александръ Михайловичъ, профессоръ. Москва, Университетъ, техническая лабораторія. Арбатъ, Никольскій пер., 10, кв. 128.

Немировскій, Анатолій Осиповичъ, директоръ Коммерческаго училища. Казань.

Ненадкевичъ, Константинъ Автономовичъ, лаборантъ Геологическаго и Минералогическаго Музея Императорской Академіи Наукъ. В. О., Биржевая лин., д. Елисеевыхъ, Минералогическая Лабораторія Академіи Наукъ.

Нѣловъ, Владиміръ Петровичъ. Петроградъ, Петроградская сторона, Провіантская, 10, кв. 4.

Никитинскій, Александръ Ивановичъ, лаборантъ. Петроградъ, Сосновка, Политехническій Институтъ.

Никитинъ, Николай Игнатьевичъ. Лѣсной Институтъ, технологическій кабинетъ.

320. Николадзе-Поліевктова, Русудана Николаевна. Петроградъ, Фурштадтская ул., 27, кв. 40.

Ниренштейнъ, М., доцентъ Университета (Dr. M. Nierenstein, Doc. University of Bristol).

Ноլленъ, Евгеній Оттоновичъ, директоръ Коммерческаго Училища. Бѣлостокъ, Коммерческое Училище.

Оглоблинъ, Владиміръ Николаевичъ, завѣдующій фабриками Саввы Морозова. Орѣхово-Зуево, Нижегородская ж. д.

Огородниковъ, Александръ Григорьевичъ, лаборантъ Петроградскаго Университета. Петроградъ, В. О., 12 линія, 39, кв. 8.

Окновъ, Михаилъ Григорьевичъ, кандидатъ. Петроградъ, Сосновка, Политехническій Институтъ, металлургическая лабораторія.

Околовичъ, Афанасій Андреевичъ, старш. лаборантъ Центр. Химич. лаборат. Мин. Финансовъ въ Одессѣ.

Опель, Евгенія Карловна, лаборантъ. Петроградъ, Высшіе Женскіе курсы. В. О., 10 линія, 41, кв. 70.

Орелкинъ, Борисъ Петровичъ, кандидатъ. Петроградъ, В. О., 12 линія, 21, кв. 6.

Орловъ, Егоръ Ивановичъ, профессоръ. Харьковъ. Технологическій Институтъ.

330. Орловъ, Иванъ Ефимовичъ, кандидатъ. Петроградъ, Петроградская Стор., Большой пр., 31, кв. 24.

Орловъ, Николай Федоровичъ, инженеръ-технологъ. Г. Сумы, Харьковской губ., Сумско-Степановскій сахарный заводъ.

Осиповъ, Иванъ Павловичъ, профессоръ. Харьковъ, Технологическій Институтъ, химическая лабораторія.

Оскерко, Александръ Филипповичъ, Кіевъ, Бульонская, 37.

Остромысленскій, Иванъ Ивановичъ. Москва, Лялинъ пер., д. № 9, кв. 7.

Остроумовъ, Николай Тимофеевичъ, лаборантъ. Новочеркасскъ, Политехникумъ, лабораторія аналитической химіи.

Павловскій, Михаилъ Александровичъ, директоръ частной гимназіи и реальнаго училища. Вильна, Виленская улица, 28, кв. 6.

Павловъ, Владиміръ Евграфовичъ, профессоръ. Москва, Ново-Гиреево, Гиреевскій просп., соб. домъ.

Павловъ, Павелъ Николаевичъ, преподаватель. Одесса, Реальное училище св. Павла.

Палладинъ, Николай Васильевичъ, окончив. Петроградскій Универс. Петроградъ, Петроградская Стор., Большая Гребецкая, 4, кв. 12.

340. Панаевъ, Іосифъ Павловичъ, докторъ химіи Страсбургскаго Университета. Петроградъ, Суворовскій проспектъ, № 52.

Панормовъ, Алексѣй Александровичъ, профессоръ. Казань, 2-я Солдатская улица, соб. домъ.

Пантюховъ, Николай Ивановичъ, кандидатъ. Петроградъ, Лиговка, 285.

Парфеновъ, Александръ Николаевичъ, лаборантъ. Тверь, акцизная лабораторія.

Пастаноговъ, Валеріанъ Ивановичъ, Ораніенбаумъ, Троицкая, 168, кв. Пищеръ.

Пель, Борисъ Александровичъ, прослушавшій курсъ Университета. Петроградъ, В. О., 7 линія, 16.

Пентеловъ, Борисъ Петровичъ, окончившій Университетъ. Кыштымскій заводъ, Пермской губ.

Періе, Михаилъ Ивановичъ. Кіевъ, Университетъ, химическая лабораторія.

Песковъ, Николай Петровичъ, докторъ Бреславльскаго Университета. Москва, Зубовскій бульваръ, 29, кв. 1.

Петренко, Григорій Ивановичъ, приватъ-доцентъ. Харьковъ, Университетъ, химическая лабораторія.

350. Петренко-Критченко, Павелъ Ивановичъ, профессоръ. Одесса, Университетъ, химическая лабораторія.

Петровъ, Григорій Семеновичъ. Петроградъ, Песочная, 23, Электрохимическая лабораторія.

Петровъ, Иванъ Григорьевичъ. Кіевъ, Университетъ. Лабораторія технической химіи.

Петровъ, Петръ Петровичъ, профессоръ. Москва, Лубянская площадь, Политехническій музей.

Пешекерова, Марія Сергѣевна. Петроградъ, 5 рота, д. № 1, комн. 31.

Пигулевскій, Георгій Васильевичъ, кандидатъ. Петроградъ, Петроградская Стор., Церковная ул., д. 4а, кв. 64.

Писаржевскій, Левъ Владиміровичъ, профессоръ. Екатеринославъ, Горный Институтъ.

Пищимука, Петръ Семеновичъ, ассистентъ. Ново-Александрія, Сельско-хозяйственный институтъ.

Плотниковъ, Владиміръ Александровичъ. Кіевъ, Политехническій Институтъ, д. 4, кв. 53.

Поварнинъ, Георгій Георгіевичъ, инженеръ. Петроградъ, 15 линія, 72, кв. 22.

360\. Погоржельскій, Здиславъ Антоновичъ, лаборантъ. Петроградъ, Университетъ, химическая лабораторія.

Подкопаевъ, Николай Ивановичъ, горный инженеръ, лаборантъ. Петроградъ, В. О., Горный Институтъ, кв. 9.

Покровскій, Аристархъ Львовичъ. Владимірское Губернское Акцизное Управленіе. Владиміръ. Нагорная-Троицкая ул., д. Смирнова.

Полякъ, Максъ Моисеевичъ, докторъ естественныхъ наукъ Лозанскаго у-та, инженеръ-химикъ Высшаго Техническаго училища въ Карлсруэ. Пинскъ, Минской губ.

Помаскій, Александръ Адольфовичъ. Большая Спасская, 9А, кв. 1.

Пономаревъ, Иванъ Федоровичъ, лаборантъ. Кіевъ, Политехническій Институтъ.

Поповъ, Евгеній Алексѣевичъ, лаборантъ. Петроградъ, Технологическій Институтъ.

Поповъ, Михаилъ Николаевичъ, лаборантъ. Москва, Дѣвичье поле, Физико-химическій институтъ Высшихъ Женскихъ Курсовъ.

Поповъ, Павелъ Евгеніевичъ, лаборантъ. Харьковъ, Технологическій Институтъ, лабораторія общей химіи.

Поповъ, Павелъ Ивановичъ, лаборантъ. Варшава, Политехническій Институтъ.

370\. Поповъ, Сергѣй Михайловичъ. Петроградъ, В. О., 8 линія, д. 59, кв. 17.

Порай-Кошицъ, Александръ Евгеніевичъ, инженеръ-технологъ, преподаватель. Петроградъ, Технологическій Институтъ, химическая лабораторія.

Пораковъ, Николай Дмитріевичъ, инженеръ-технологъ. Петроградъ, Разъѣзжая, 40.

Потемкина, Евдокія Андреевна. Петроградъ, Петроградская сторона, Гатчинская ул., 1, комн. 404.

Пржеборовскій, Ярославъ Степановичъ, остав. при Университетѣ. Москва. Университетъ. Лабораторія неорганической химіи.

Пржевальскій, Евгеній Степановичъ, кандидвтъ. Москва, Университетъ, химическая лабораторія.

Пржибытекъ, Станиславъ Александровичъ, профессоръ. Петроградъ, Французская набережная, 30, кв. 15.

Прилежаевъ, Николай Александровичъ, лаборантъ. Варшава. Политехническій Институтъ, химическая лабораторія.

Пушинъ, Николай Антоновичъ, профессоръ. Петроградъ, Аптекарскій Остр., Электротехническій Институтъ, кв. 15.

Рабцевичъ-Зубковскій, Игнатій Людвиговичъ. Петроградъ, Университетъ, химическая лабораторія.

380. Раковскій, Адамъ Владиславовичъ, лаборантъ. Москва, Ново-благословенная улица, центральная химическая лабораторія Министерства Финансовъ.

Раковскій, Евгеній Владиміровичъ, кандидатъ. Москва, Имцераторское техническое училище, химическая лабораторія.

Ракузинъ, Моисей Абрамовичъ, инженеръ-химикъ. Петроградъ, химическая лабораторія Т-ва „Мазутъ", Англійская набережная, 38.

Раутала, Оскаръ, докторъ-инженеръ. Гельсингфорсъ. Technische Hochschule.

Регель, Карлъ Эдуардовичъ, кандидатъ. Петроградъ, В. Остр. 10 линія, 7.

Реформатскій, Александръ Николаевичъ, приватъ-доцентъ. Москва, Покровскій бульваръ, Практическая Академія.

Реформатскій, Сергѣй Николаевичъ, профессоръ. Кіевъ, Караваевская, д. 13, кв. 5.

Родіоновъ, Владиміръ Михайловичъ, инженеръ-технологъ. Москва, отлѣленіе фабрики Бейера, химическая лабораторія.

Рождественскій, Михаилъ Сергѣевичъ, лаборантъ. Москва, центральная лабораторія Министерства Финансовъ.

Рождественскій, Николай Николаевичъ, лаборантъ Новочеркасскаго Политехникума, Лабораторія красильныхъ веществъ.

390. Розановъ, Николай Андреевичъ, ассистентъ. Москва, Петровское-Разумовское, Сельско-хозяйственный Институтъ. Усачева улица, 25, кв. 3.

Россолимо, Александръ Ивановичъ. Москва, Спиридоновка, 27, кв. 14.

Ротинянцъ, Леонъ Александровичъ, лаборантъ. Петроградъ. Сосновка, Политехническій Иститутъ, химическая лабораторія.

Рубцовъ, Владиміръ Ивановичъ, окончившій Университетъ. Петроградъ, Петроградская сторона, Б. Посадская, 29, кв. 14.

Рубцовъ, Петръ Павловичъ, начальникъ Научно-Технической лабораторіи Морского Вѣдомства. Петроградъ, Гребной Портъ.

Руженцова, Александра Кузминишна. Москва, Мясницкая 22, кв. 19.

Рыбалкинъ, Михаилъ Петровичъ. Петроградъ, В. О., 8 линія 17, химическая лабораторія Академіи Наукъ.

Ряховскій, Николай Андреевичъ. Москва, Петровско-Разумовское, Сельско-хозяйственный Институтъ, Химическая Лабораторія.

Сабанѣевъ, Александръ Павловичъ, профессоръ. Москва, Шереметьевскій пер., № 3, кв. 70.

Садиковъ, Владиміръ Сергѣевичъ, кандидатъ. Петроградъ, Моховая, 5.

400. Садовскій, Иванъ Ивановичъ, окончившій университетъ. Петроградъ, В. О., 8 линія, 17, химическая лабораторія Академіи Наукъ.

Сакара, Надежда Петровна, лаборантъ. Петроградъ, Высшіе женскіе курсы.

Сапожниковъ, Алексѣй Васильевичъ, генералъ-маіоръ, профессоръ Михайловской Артиллерійской Академіи и Института Инженеровъ Путей Сообщенія, Петроградъ, Забалканскій пр., 9, кв. 3.

Сахановъ, Александръ Николаевичъ, профессоръ. Одесса, Елизаветинская, химическая лабораторія Университета.

Свѣнтославскій, Войцѣхъ Воцлавовичъ. Москва, Университетъ, Физическій Институтъ.

Селивановъ, Федоръ Федоровичъ, профессоръ, завѣдующій Центральной Лабораторіей Министерства Финансовъ. Одесса. Солнечная улица, № 10.

Семеновъ, Василій Максимовичъ, профессоръ. Петроградъ. Петроградская стор., уг. Плуталовой и Геслеровскаго пр., д. 2/6, кв. 16.

Сербъ, Оттокаръ Вячеславовичъ. Харьковъ, Технологическій Институтъ, химическая лабораторія.

Серебряковъ, Сергѣй Дмитріевичъ, кандидатъ. Москва, Ново-Екатерининская больница.

Сиволобовъ, Александръ Васильевичъ, директоръ Мануфактурно-Промышленнаго училища. Лодзь, Петроковской губ.

410. Сканави-Григорьева, Марія Семеновна. Петрогродъ, Фонтанка, 147, кв. 5.

Славинскій, Казиміръ Станиславовичъ. Варшава, Политехническій Институтъ.

Славскій, Николай Михайловичъ, лаборантъ. Новочеркасскъ, Политехническій Институтъ.

Смирновъ, Василій Александровичъ, лаборантъ. Москва, Никольская улица, химическая лабораторія Т-ва В. К. Феррейнъ.

Смирновъ, Владиміръ Ивановичъ, лаборантъ. Петроградъ, Сосновка, Политехническій Институтъ, химическая лабораторія.

Смирновъ, Владиміръ Федоровичъ. Петроградъ, Литейный пр., 25, кв. 22.

Смирновъ, Иванъ Дмитріевичъ, лаборантъ. Москва, Университетъ, д. № 11.

Смирновъ, Сергѣй Антоніевичъ, лаборантъ. Петроградъ, Университетъ, химическая лабораторія.

Смоленскій, Казимиръ Ивановичъ, инженеръ-технологъ. Петроградъ, Измайловскій пр., 5 рота, 17, кв. 40.

Смородинцевъ, Иванъ Андреевичъ, докторъ медицины, Приватъ-доцентъ Москов. Университета. Москва, Дѣвичье поле, Лабораторія Біологической Химіи Московск. Высшихъ Женскихъ Курсовъ.

420. Снѣсаревъ, Андрей Петровичъ, лаборантъ. Москва, Университетъ, лабораторія органической химіи.

Созоновъ, Сергѣй Ивановичъ, преподаватель. Петроградъ, Петроградская сторона, Большой пр., д. 44, кв. 7.

Соковнинъ, Николай Николаевичъ, преподаватель. Петроградъ, В. О., Волжскій пер., № 5.

Соколовъ, Николай Васильевичъ, профессоръ. Петроградъ, Выборгская сторона, Финскій пер., д. 6, кв. 8.

Соломатинъ, Тихонъ Андреевичъ, г. Суджа, Курской губ.

Солонина, Андрей Андреевичъ, штабсъ-капитанъ. Петроградъ Б. Сампсоніевскій проспектъ, № 6.

Солонина, Борисъ Андреевичъ, лаборантъ. Москва, Нѣмецкая ул., И. Техническое Училище.

Солонина, Василій Андреевичъ, профессоръ, Варшава, Маршалковская улица, Политехническій Институтъ, химическая лабораторія.

Сонхоцкій, Иванъ Станиславовичъ, преподаватель Богородицкаго, Тульской губ., Сельско-хозяйственнаго училища.

Сперанскій, Александръ Васильевичъ, профессоръ. Кіевъ, Университетъ, химическая лабораторія.

430. Стадниковъ, Георгій Леонтьевичъ, профессоръ. Одесса, Преображенская, Лабораторія Технической Химіи Университета.

Стасевичъ, Николай Николаевичъ, лаборантъ. Варшава. Университетъ, химическая лабораторія.

Степановъ, Александръ Васильевичъ. Москва, Университетъ, лабораторія медицинской химіи.

Степановъ, Николай Ивановичъ, адъюнктъ Горнаго Института. Петроградъ, В. О., Горный Институтъ, кв. 5.

Строковъ, Федоръ Николаевичъ, кандидатъ. Петроградъ, Глазовская, 36, кв. 5.

Струнке, Юлій Петровичъ, инженеръ-технологъ (постоянный членъ Общества). Одесса, Одесское Отдѣленіе Имп. Русскаго Техническаго О-ва.

Субботинъ, Борисъ Ивановичъ, преподаватель. Петроградъ, М. Разночинная улица, № 9.

Суходскій, Владиміръ Алексѣевичъ, инжен.-металлургъ. Петроградъ, Политехническій Институтъ, Лабораторія Физическ. Химіи.

Сциборскій, Борисъ Борисовичъ, адъюнктъ Горнаго Института. Женскій Медицинскій Институтъ, химическая лабораторія. Екатерининскій каналъ, 113, кв. 14.

Тавилдаровъ, Николай Ивановичъ, профессоръ, управляющій Экспедиціей Заготовленія Государственныхъ Бумагъ. Петроградъ, Фонтанка, 144.

440. Тайпале, Константинъ Александровичъ, лаборантъ. Петроградъ. Университетъ, химическая лабораторія. Оренбургская, 27.

Таланцевъ, Зиновій Михайловичъ, кандидатъ. Ядринъ, Казанской губ., винокуренный заводъ братьевъ Таланцевыхъ.

Тамманнъ, Густавъ Андреевичъ, профессоръ. Германія, Göttingen, Университетъ, Физико-Химическій Институтъ.

Танатаръ, Севастьянъ Моисеевичъ, профессоръ. Одесса, Университетъ, химическая лабораторія.

Тарасовъ, Георгій Петровичъ, инженеръ-технологъ. Разъѣздъ Иващенково (Самаро-Златоустовской ж. д.), химическій заводъ Т-ва П. К. Ушкова и К⁰.

Теару, Петръ Яновичъ, кандидатъ. Петроградъ, Петроградская стор., Большой просп., 33а, кв. 38.

Телетовъ, Иванъ Сергѣевичъ, профессоръ. Ново-Александрія, Люблинской губ.

Терентьевъ, Александръ Петровичъ, лаборантъ. Москва, Университетъ, химическая лабораторія.

Теръ-Газарянъ, Газаръ Григоревичъ. Баку, улица Гоголя, 15.

Тидеманъ, Борисъ Генриховичъ, преподаватель. Петроградъ, Смоляная, 9.

450. Тизенгольтъ, Владиміръ Робертовичъ, адъюнктъ-профессоръ. Петроградъ, Технологическій Институтъ, Серпуховская, 10.

Тимофеевъ, Владиміръ Федоровичъ, профессоръ. Харьковъ, Университетъ, химическая лабораторія. Пушкинская, 86.

Тимофеевъ, Гавріилъ Ефимовичъ, приватъ-доцентъ. Харьковъ, Университетъ, техническая лабораторія.

Титовъ, Александръ Андреевичъ, преподаватель Университета Шанявскаго. Москва, Газетный переулокъ, № 3.

Тихвинскій, Михаилъ Михайловичъ, профессоръ. Петроградъ, В. О., 16 линія, № 35, кв. 22.

Тихонравовъ, Александръ Ивановичъ, преподаватель химіи, инспекторъ средняго техническаго учебнаго заведенія по горнозаводской спеціальности. Пермь, Большая Ямская, 17.

Тищенко, Вячеславъ Евгеніевичъ, профессоръ. Петроградъ Университетъ, химическая лабораторія, кв. 31.

Толкачевъ, Сергѣй Анатоліевичъ, лаборантъ. Петроградъ, Университетъ, химическая лабораторія.

Толстопятовъ, Вадимъ Михайловичъ, лаборантъ. Петроградъ, Алексѣевская, № 4.

Торсуевъ, Иванъ Ивановичъ. Москва, Университетъ, Медицинская химическая лабораторія.

460. Траубенбергъ-фонъ, Иванъ Константиновичъ, приватъ-доцентъ Московскаго Университета. Москва, Новинскій пер., 11, кв. 12.

Тринклеръ, Василій Васильевичъ, лаборантъ Техническаго Комитета Главнаго Интендантскаго Управленія. Петроградъ, Малая Мастерская, 9, кв. 17.

Троновъ, Борисъ Владиміровичъ. Москва, Университетъ, химическая лабораторія.

Туголѣсовъ, Иванъ Арсеньевичъ, завѣдующій краскотерной мастерской Экспедиціи Заготовленія Государственныхъ Бумагъ. Петроградъ, Фонтанка, 144.

Тулпаровъ, Александръ Ивановичъ, преподаватель. Вильна, Виленское Среднее Техническое Училище.

Тычининъ, Борисъ Георгіевичъ, окончившій Университетъ. г. Бѣлый, Бакинской губ., Нефтяной заводъ Шибаева.

Уклонскій, Иванъ Сергѣевичъ, окончившій Университетъ. Петроградская сторона, Б. Проспектъ, № 56, комната 238.

Умнова, Анна Ивановна, ассистентъ. Петроградъ, Высшіе Женскіе курсы.

Унковская, Вѣра Александровна, окончив. Высшіе Жен. курсы. Петроградъ, Аптекарскій проспектъ, № 6, кв. 9.

Уразовъ, Георгій Григорьевичъ, инженеръ-металлургъ. Петроградъ, Сосновка, Политехническій Институтъ, химическая лабораторія. Выборгская сторона, Сердобольская ул., д. 1, кв. 52.

470. Успенскій, Алексѣй Евгеніевичъ, остав. при Университетѣ. Москва, Университетъ, лабораторія органической и аналитической химіи.

Уѣдиновъ, Михаилъ Николаевичъ, лаборантъ. Москва. Университетъ, лабораторія органической и аналитической химіи.

Ушковъ, Василій Афанасьевичъ, преподаватель Московскаго Императорскаго Техническаго Училища. Москва, Императорское Техническое Училище, лабораторія технологіи минеральныхъ веществъ.

Фабіанъ, Константинъ Фердинандовичъ, преподаватель. Ковно, Новая улица, 19.

Фаворскій, Алексѣй Евграфовичъ, профессоръ. Петроградъ, Университетъ, химическая лабораторія.

Федоровъ, Александръ Семеновичъ, лаборантъ. Харьковъ. Технологическій Институтъ, лабораторія общей химіи.

Ферманъ, Александръ Александровичъ, инженеръ-технологъ. Петроградъ, Каменный Островъ, Театральная аллея, 3.

Ферсманъ, Александръ Евгеніевичъ, Старшій хранитель Геологич. и Минералогическаго музея Императора Петра Великаго Императорской Академіи Наукъ.

Филатовъ, Сильвестръ Семеновичъ, лаборантъ Новочеркасскаго Политехникума, лабораторія питательныхъ веществъ.

Филиповъ, Орестъ Гавриловичъ, капитанъ. Петроградъ, Пески, Госпитальная улица, центральная лабораторія.

480. Фишеръ, Владиміръ Максимиліановичъ, ассистентъ. Рига, Политехническій Институтъ, химическая лабораторія.

Флавицкій, Флавіанъ Михайловичъ, профессоръ. Казань, Университетъ, химическая лабораторія.

Фокинъ, Сергѣй Алексѣевичъ, профессоръ. Кіевъ, Политехническій Институтъ.

Форостовскій, Валерьянъ Павловичъ. Петроградъ, Архіерейская улица, № 5, кв. 27.

Фортинскій, Борисъ Федоровичъ. Кіевъ, Университетъ, лабораторія технической химіи.

Францманъ, Иванъ Петровичъ, окончившій Московскій Университетъ. Москва, Пресня, фабрика Прохорова.

Фрелихъ, Эмилій Карловичъ, ассистентъ. Рига, Политехникумъ, химическая лабораторія.

Френкель, Дебора Давыдовна. Балаханы, Бакинской губ., нефтяной промыселъ Ротшильда.

Фрицманъ, Эрнестъ Христіановичъ, лаборантъ. Петроградъ, Университетъ, химическая лабораторія.

Фростъ, Владиміръ Андреевичъ, завѣдующій химической лабораторіей Орловскаго Акцизнаго Управленія.

490. Харахашъ, Григорій Даніиловичъ. Петроградъ, Петроградская стор., Б. Гребецкая ул., 8, кв. 27.

Хлопинъ, Виталій Григорьевичъ. Петроградъ, Университетъ, Химическая лабораторія, отд. Неорганич. Химіи.

Хлопинъ, Григорій Виталіевичъ, профессоръ. Петроградъ, Бассейная, 39, кв. 6.

Хлѣбниковъ, Яковъ Васильевичъ. Петроградъ, Полозова улица, № 19, кв. 4.

Холлманъ, Рейнгардъ Фридриховичъ, профессоръ. Саратовъ, Вольская, 67.

Художиловъ, Леонидъ Константиновичъ, кандидатъ. Петроградъ, Гребной Портъ, Научно-Техническая Лабораторія Морского Вѣдомства.

Цвѣтъ, Дмитрій Милліевичъ. Петроградъ, Преображенская, 4—13.

Центнершверъ, Мечеславъ Гавриловичъ, преподаватель. Рига, Политехническій Институтъ, химическая лабораторія.

Церевитиновъ, Федоръ Васильевичъ, лаборантъ. Москва, Императорское Техническое Училище, лабораторія органической и общей химіи.

Цессарскій, Исаакъ Марковичъ, инженеръ. Одесса., Софійская, 15.

500. Цоневъ, Николай Степановичъ, лаборантъ. Одесса, Университетъ.

Цухановъ, Николай Николаевичъ, кандидатъ (постоянный членъ Общества). Ташкентъ, проспектъ Куропаткина, 27.

Чеботаревъ, Леонидъ Петровичъ, инженеръ-технологъ. Петроградъ, Лиговка, 285, кв. 4.

Челинцевъ, Владиміръ Васильевичъ. Москва, Университетъ, химическая лабораторія.

Чепинскій, Викентій Викентьевичъ, преподаватель Коммерческаго училища. Либава.

Черникъ, Георгій Прокофьевичъ, инженеръ-капитанъ (постоянный членъ Общества). Петроградъ, В. О., 8 линія, № 17, химическая лабораторія Академіи Наукъ.

Чеховичъ, Василій Юліановичъ, ученый агрономъ. Москва, Петровское-Разумовское, Сельско-хозяйственный Институтъ, химическая лабораторія.

Чиликинъ, Михаилъ Михайловичъ, кандидатъ. Москва, Прѣсня, Прохоровская мануфактура.

Чистовичъ, Иванъ Илларіоновичъ, завѣдующій испытательной станціей Экспедиціи Заготовленія Государственныхъ Бумагъ. Петроградъ, Прядильный пер., 3, кв. 23.

Чичибабинъ, Алексѣй Евгеніевичъ, профессоръ. Императорское Московское техническое училище. Нѣмецкая улица, Спиридоньевскій пер., 8, кв. 5.

510. Чугаевъ, Левъ Александровичъ, профессоръ. Петроградъ, Университетъ, химическая лабораторія.

Шапошниковъ, Владиміръ Георгіевичъ, профессоръ. Кіевъ, Политехническій Институтъ, химическая лабораторія.

Шарвинъ, Василій Васильевичъ, преподаватель. Москва, Императорское Техническое Училище.

Шарловъ, Людвигъ Эрнестовичъ, окончившій Университетъ. Петроградъ, Университетъ, физико-химическая лабораторія.

Шеинъ, Сергѣй Дмитріевичъ, инженеръ-технологъ. Кинешма, заводъ Бурнаевъ-Курочкинъ съ сыновьями.

Шестаковъ, Петръ Ивановичъ, docteur des sciences. Петроградъ, Лиговка, д. 285.

Шеттле, Иванъ Густавовичъ, профессорскій стипендіатъ. Одесса, Инвалидный пер., 4.

Шибаевъ, Александръ Яковлевичъ, окончившій Петроградскій Университетъ. Петроградъ, 5 Рождественская, 5, кв. 15.

Шиловъ, Николай Александровичъ, профессоръ. Москва, Императорское Техническое Училище.

Шиндельмейзеръ, Иванъ Вильгельмовичъ, магистръ фармаціи. Юрьевъ, Гетценская, № 2.

520. Шкateловъ, Владиміръ Викторовичъ, профессоръ. Новая Александрія, Сельско-хозяйственный Институтъ.

Шлезингеръ, Николай Александровичъ, лаборантъ. Петроградъ, Политехническій Институтъ, Главное Зданіе Музея Товаровѣдѣнія.

Шлейхеръ, Георгій Георгіевичъ, инженеръ-химикъ. Dresden A., Hübnerstrasse, 3kt.

Шмеллингъ, Левъ, Николаевичъ. Петроградъ, Нижегородская, 12.

Шорыгинъ, Павелъ Полуектовичъ. Москва, Волхонка, д. Голофтѣева, № 15.

Шпитальскій, Евгеній Ивановичъ, приватъ-доцентъ. Москва, Университетъ, лабораторія неорганической химіи.

Шредеръ, Иванъ Федоровичъ, профессоръ. Петроградъ, В. О., 21 линія, Горный Институтъ.

Штейнъ, Александръ Львовичъ, лаборантъ. Петроградъ, Горный Институтъ.

Шульцъ, Фердинандъ, доцентъ. Политехникумъ, Прага. Praha, II ceska technica.

Щербаковъ, Александръ Николаевичъ, приватъ-доцентъ. Казань, Университетъ, техническая лабораторія.

530. Эгриве, Эдвинъ Ивановичъ, лаборантъ Рижскаго Политехническаго Института.

Эльмановичъ, Николай Александровичъ, окончившій Университетъ. Петроградъ, Таврическая, 43.

Эрдманнъ, Э., профессоръ. Halle a. S., Domplatz, 1.

Юркевичъ, Виталій Ивановичъ, лаборантъ Рижскаго Политехническаго Института.

Яковкинъ, Александръ Александровичъ, профессоръ. Петроградъ, Технологическій Институтъ.

535. Яковлевъ, Владиміръ Анатоліевичъ, химикъ Обуховскаго сталелитейнаго завода. Петроградъ, Шлиссельб. пр., село Александровское.

П. Голубевъ.

ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ.

Памяти Порфирія Григорьевича Голубева.

Біографическій очеркъ Л. Ф. Ильина.

8-го іюня 1914 года скончался одинъ изъ старѣйшихъ членовъ русскаго физ.-химич. общества, ученикъ Н. Н. Зинина, Порфирій Григорьевичъ Голубевъ. Онъ родился 14-го февраля 1838 года въ мѣстечкѣ Сергіевомъ, близъ города Калуги. По словамъ родныхъ, покойный въ дѣтскомъ возрастѣ былъ нервнымъ и впечатлительнымъ ребенкомъ, – онъ зачастую прятался и его находили въ слезахъ, въ саду, въ вишневыхъ зарросляхъ. Никакія дѣтскія игры его не развлекали и единственнымъ любимымъ занятіемъ его было собирать вездѣ пустыя брошенныя склянки и бутылки,— послѣднихъ, главнымъ образомъ изъ-подъ водки, находилось достаточно, — наливать въ нихъ воду, отстаивать ее, переливать изъ одной склянки въ другую и т. под. Подростая, мальчикъ, по словамъ сестры, отличался добротой и любовью къ труду. Не имѣя аттестата зрѣлости, молодой человѣкъ, достаточно подготовившись, отправился въ Москву и, выдержавъ экзаменъ, поступилъ на медицинскій факультетъ тамошняго университета. Черезъ годъ изъ Москвы перевелся студентомъ въ петербургскую медико-хирургическую академію.

Академія въ то время переживала какъ разъ расцвѣтъ своего существованія: къ этому времени относится преобразовательная дѣятельность извѣстнаго тогдашняго президента академіи П. Дубовицкаго, сознававшаго всю важность основательной естественно-научной подготовки для врачей: среди профессоровъ были привлечены такія силы какъ по химіи—Н. Н. Зининъ, по зоологіи—Ѳ. Ѳ. Брандтъ, по ботаникѣ — А. С. Фаминцинъ, по физіологіи И. М. Сѣченовъ: изъ клиницистовъ С. П. Боткинъ, В. Е.

Эккъ и другіе. Не имѣя никакой поддержки отъ родныхъ, П. Г. Голубевъ сдѣлался казеннымъ стипендіатомъ, что обязывало его отслужить впослѣдствіи военнымъ врачемъ, по назначенію начальства, по полтора года за каждый годъ пользованія стипендіей. Поэтому, по окончаніи академіи въ 1864 году онъ былъ назначенъ баталіоннымъ лекаремъ въ 106-й пѣхотный уфимскій полкъ, гдѣ прослужилъ весьма недолго и затѣмъ нѣсколько разъ перемѣщался тѣмъ же званіемъ въ другіе полки, пока ему не удалось, наконецъ, въ 1867 году, послѣ многихъ хлопотъ прикомандироваться сначала къ первому военному госпиталю въ С.Петербургѣ, а затѣмъ и къ клиникамъ медико-хирургической академіи въ должности ординатора съ научной цѣлью и для держанія экзаменовъ на степень доктора медицины.

Цѣня выше всего личныя качества, клиническій опытъ и научную эрудицію С. П. Боткина, П. Г. Голубевъ обратился въ его клинику для занятій и работы по составленію докторской диссертаціи. По сдачѣ докторантскихъ экзаменовъ, онъ съ увлеченіемъ началъ работать надъ вопросомъ о сущности и причинахъ различныхъ легочныхъ заболѣваній воспалительнаго характера, постоянно провѣряя клиническія наблюденія постановкой большой массы опытовъ на животныхъ въ клинической лабораторіи. Черезъ два года усиленнаго труда главная часть опытовъ была собрана имъ и опубликована въ 1870 году въ боткинскомъ архивѣ внутреннихъ болѣзней подъ заглавіемъ: „Опыты надъ впрыскиваніемъ мокроты и гнилостной жидкости". Въ томъ же аоду эта работа была представлена и успѣшно защищена на диспутѣ для полученія степени доктора медицины.

Необходимо отмѣтить то обстоятельство, что въ этой работѣ П. Г. Голубевъ едва ли не первый своими опытами неопровержимо доказалъ, что при отравленіи гнилостными веществами главную роль слѣдуетъ приписать дѣйствію живыхъ микроорганизмовъ. Кромѣ того, онъ пришелъ еще къ тому заключенію, что главную роль въ зараженіи чахоткой играютъ микроорганизмы, поступающіе вмѣстѣ съ частицами мокроты чахоточнаго въ дыхательные пути здороваго человѣка. Эти выводы онъ и помѣстилъ въ число положеній своей диссертаціи въ слѣдующемъ видѣ: 1) „Нужно согласиться, что низшіе организмы принимаютъ участіе въ отравленіи гнилостными веществами. 2) Присутствіе микроорганизмовъ въ дыхательныхъ путяхъ, по всей вѣроятности, играетъ главную роль въ происхожденіи такъ называемой ча-

хотки. 3) Чахотка заразительна, если имѣются условія для поступленія микроорганизмовъ мокроты чахоточнаго больного въ дыхательные пути здороваго человѣка".

Однако, эти тезисы для тогдашняго времени показались слишкомъ смѣлыми даже для такого крупнаго клинициста какъ С. П. Боткинъ и послѣдній, не смотря на протестъ со стороны П. Г. Голубева, въ первомъ положеніи вставилъ отрицаніе, а второе и третье положенія смягчилъ, вычеркнувъ слово микроорганизмы и поставивъ во 2-мъ положеніи вмѣсто—присутствіе микроогранизмовъ въ дыхательныхъ путяхъ—гніеніе воспалительныхъ продуктовъ въ дыхательныхъ путяхъ; а въ 3-мъ положеніи вмѣсто: поступленіе микроорганизмовъ мокроты чахоточнаго — поступленіе частичекъ мокроты чахоточнаго. Въ частномъ разговорѣ С. П. Боткинъ сказалъ, что на основаніи представленныхъ опытовъ, дѣйствительно, можно сдѣлать заключеніе именно въ томъ смыслѣ, какъ было сказано П. Г. Голубевымъ, но что осторожнѣе воздержаться отъ столь категорическихъ утвержденій на основаніи сравнительно небольшого количества накопленныхъ фактовъ. Съ этимъ пришлось согласиться, — тѣмъ болѣе, что С. П. Боткинъ былъ редакторомъ журнала и цензоромъ докторской диссертаціи. Какъ теперь всѣмъ извѣстно, наблюденія и выводы П. Г. Голубева были совершенно правильными.

Занимаясь въ клиникѣ С. П. Боткина, П. Г. Голубевъ, кромѣ работы по вопросамъ своей диссертаціи, все время несъ еще обязанности палатнаго ординатора, а также производилъ массу другихъ клиническихъ наблюденій. Особенно много онъ занимался изученіемъ у больныхъ случаевъ подвижной почки и пріемовъ діагностированія этой болѣзни. Часть наблюденій имъ была описана въ томъ же архивѣ внутреннихъ болѣзней С. П. Боткина подъ заглавіемъ „Случаи подвижной почки".

По ходу своихъ изслѣдованій надъ впрыскиваніемъ мокроты и гнилостной жидкости, П. Г. Голубеву часто приходилось изучать на своихъ объектахъ (гной, мокрота) дѣйствіе различной температуры, для чего онъ подвергалъ ихъ нагрѣванію въ особыхъ конструированныхъ имъ приборахъ, а также и просто нагрѣванію въ запаянныхъ трубкахъ, сосудахъ и проч. Эти трубки и сосуды для запаиванія онъ приготовлялъ самъ въ химической лабораторіи, гдѣ въ то время уже работалъ подъ руководствомъ Н. Н. Зинина его сотоварищъ по академіи Н. В. Соколовъ. Посѣщая химическую лабораторію и ведя тамъ бесѣды на тему

своей работы, П. Г. Голубевъ скоро близко познакомился съ Н. Н. Зининымъ, а также и съ другими, работавшими въ лабораторіи химиками и подъ конецъ настолько увлекся химіей, что рѣшилъ навсегда оставить врачебную дѣятельность, несмотря на уговоры С. П. Боткина, очень цѣнившаго П. Г. Голубева и пророчившаго ему блестящую медицинскую карьеру. Въ непродолжительномъ времени окончился срокъ обязательной службы за стипендію военному вѣдомству и П. Г. Голубевъ не задумался оставить сравнительно недурно, по тогдашнему, оплачивавшееся мѣсто военнаго врача и промѣнять его на не вѣрно и значительно болѣе скудно оплачиваемое мѣсто сверхштатнаго медицинскаго чиновника въ Медицинскомъ Департаментѣ Министерства внутреннихъ дѣлъ, при одномъ лишь условіи, чтобы его снова прикомандировали къ академіи, для научнаго усовершенствованія по химіи.

Благодаря заступничеству и хлопотамъ Н. Н. Зинина это было устроено и П. Г. Голубевъ началъ работать въ лабораторіи на данныя Н. Н. Зининымъ темы, лишь изрѣдка прерывая работу, благодаря кратковременнымъ и нечастымъ командировкамъ отъ Медицинскаго Департамента, главнымъ образомъ въ лѣтнее время, напр. въ 1871 году — въ Тамбовскую губернію для прекращенія эпидеміи холеры и проч. За это время имъ были произведены и напечатаны работы: „О возстановленіи нитробензила“ (Ж. Р. Х. О., **5**, 385, 410; **6**, 114). „О двунитроазобензойной кислотѣ (Ж. Р. Х. О., **6**, 94, 196) и „О дѣйствіи іодистаго этила на азобензойное серебро (Ж. Р. Х. О., **6**, 251).

Въ 1873 году П. Г. Голубеву удалось устроиться, съ улучшеніемъ своего матеріальнаго положенія, врачемъ для командировокъ при главномъ военно-медицинскомъ управленіи съ причисленіемъ къ академіи и получить исправленіе обязанностей лаборанта по химіи при женскихъ медицинскихъ курсахъ, причемъ занятія велись частью при николаевскомъ военномъ госпиталѣ, частью при медико-хирургической академіи.

Наконецъ, въ 1875 году освободилась должность адъюнктъ-лаборанта по химіи въ медико-хирургической академіи; въ качествѣ кандидата профессорами былъ представленъ П. Г. Голубевъ, которой, по прочтеніи двухъ пробныхъ лекцій въ конференціи на тему „о мочевинѣ и методахъ ея количественнаго опредѣленія“, былъ избранъ на эту должность.

Обязанности адъюнктъ-лаборанта, по тогдашнему положенію, были не легкими, такъ какъ по должности необходимо было

обслуживать двѣ лабораторіи и ассистировать двумъ профессорамъ на лекціяхъ,—почему П. Г. Голубевъ и оставилъ занятія на женскихъ медицинскихъ курсахъ. Профессорами же, при которыхъ онъ состоялъ, были А. П. Бородинъ, читавшій неорганическую химію и Н. В. Соколовъ, читавшій органическую и медицинскую химію. На ад.-лаборантѣ же лежала обязанность веденія практическихъ занятій по аналитической и медицинской химіи со студентами медиками 1-го и 2-го курсовъ въ оба полугодія. Кромѣ того, адъюнктъ-лаборантъ оказывалъ помощь и руководство лицамъ, специализирующимся по химіи, а также и врачамъ, работающимъ въ лабораторіи надъ составленіемъ докторскихъ диссертацій. Сверхъ того, П. Г. Голубевъ, представляя рѣдкое сочетаніе специалиста-химика и въ то же время врача, часто привлекался къ работѣ въ качествѣ эксперта и полезнаго члена различныхъ комиссій военно-медицинскаго вѣдомства: такъ напримѣръ, онъ много потрудился въ комиссіи для разсмотрѣнія инструкціи аптечнымъ магазинамъ относительно правилъ для руководства при нарядѣ и укупоркѣ отпускаемыхъ по военнымъ каталогамъ предметовъ, а также и для составленія новаго положенія о тратѣ на матеріалы и медикаменты, въ каковой комиссіи и работалъ съ 1884 по 1887 годъ. Далѣе, по распоряженію министра внутреннихъ дѣлъ семь разъ, въ 1883, 1884, 1885, 1886, 1887, 1888 и 1890 гг. былъ командированъ на нижегородскую ярмарку, на время ея открытія, для наблюденія за врачебно-санитарной ея частью и для производства химико-медицинской экспертизы. Здѣсь, кромѣ врачебно-полицейской службы, ему были поручены всѣ химическія изслѣдованія (съ санитарными цѣлями, напримѣръ, изслѣдованія воды для питья, нѣкоторыхъ пищевыхъ продуктовъ и другихъ припасовъ, а также и наблюденіе за доброкачественностью продаваемыхъ на ярмаркѣ въ огромныхъ количествахъ различныхъ медикаментовъ. Наконецъ, съ 1887 по 1890 годъ, въ учебное время, оказывалъ помощь А. П. Діанину при производствѣ изслѣдованій по судебно-химической экспертизѣ.

Въ должности адъюнктъ-лаборанта при химической кафедрѣ П. Г. Голубевъ пробылъ до 1890 года; ученая его дѣятельность за разсматриваемый періодъ времени выразилась въ опубликованіи слѣдующихъ работъ: О дѣйствіи азотной кислоты на дезоксибензоинъ Ж. Р. Х., **10**, 324; О нитро- и амидо-производныхъ дезоксибензоина (ibid., **11**, 98); О динитродезоксибензоинахъ и объ окисленіи ихъ хромовой кислотой (ibid., **12**, 410; **13**, 23);

О дѣйствіи іодистаго этила на азобензойное серебро (ibid., **16**, 412); О возстановленіи изодинитробензила (ibid. **16**, 577). Дѣятельность же по экспертизѣ дала поводъ напечатать слѣдующія изслѣдованія: Опредѣленіе хлора и сѣрный кислоты въ невской водѣ. Ж. Р. Х. О., **16**, 464; Изслѣдованія воды на нижегородской ярмаркѣ. Вѣстн. Суд. Медиц. и обществ. гигіены, 1884, мартъ стр. 42; О составѣ огнегасительной жидкости Гарднера. Ж. Р. Х. О., **17**, 449; Бензолъ Рагозина, ibid., **17**, 451; О бензолѣ изъ газоваго дегтя, ibid., **18**, 124; О составныхъ частяхъ бензола фабрики Рагозина, ibid., **18**, 175; О сыромъ антраценѣ изъ нефтяныхъ остатковъ, ibid., **19**, 332; Эфирное масло изъ сибирской пихты, ibid., **20**, 585.

Къ описываемому періоду относится одинъ случай, ярко обрисовывающій характеръ и личность П. Г. Голубева. Въ 1885 году освободилась кафедра фармаціи и фармакогнозіи въ Харьковскомъ университетѣ. А. П. Бородинъ, освѣдомившись объ этомъ, и зная, что у Министерства Народн. Просвѣщенія намѣченныхъ кандидатовъ не имѣется, посовѣтовалъ П. Г. Голубеву заявить о своемъ желаніи выступить кандидатомъ. Послѣдній, по свойственной ему скромности, выразилъ сомнѣніе въ томъ, можетъ ли онъ самъ, по совѣсти, считать себя вполнѣ подготовленнымъ и подходящимъ кандидатомъ и только спустя нѣкоторое время послѣ долгихъ размышленій, уступая уговорамъ своихъ домашнихъ и настойчивымъ убѣжденіямъ А. П. Бородина, написалъ подъ его диктовку соотвѣтствующее заявленіе и послалъ его въ Министерство. Вскорѣ былъ полученъ отъ директора департамента Аничкова отвѣтъ въ томъ смыслѣ, что въ Харьковѣ кафедра уже замѣщена, но что П. Г. Голубевъ, если желаетъ, могъ бы занять такую же кафедру въ Кіевскомъ или Казанскомъ университетахъ, остающіеся пока вакантными за неимѣніемъ у университетовъ собственныхъ кандидатовъ. По полученіи указаннаго предложенія А. П. Бородинъ снова сталъ настойчиво убѣждать П. Г. Голубева написать заявленіе о желаніи принять кафедру фармаціи въ Казанскомъ университетѣ;—онъ, подъ вліяніемъ этихъ уговоровъ, даже отправился подать написанное въ лабораторіи заявленіе, но по дорогѣ въ Министерство, какъ онъ потомъ разсказывалъ, почувствовалъ такую тяжесть и грусть передъ необходимостью разстаться со своими академическими друзьями Н. В. Соколовымъ и А. П. Бородинымъ, а также и со всей привычной лабораторной обстановкой, что не смогъ подать свое заяв-

леніе и рѣшилъ остаться по прежнему адъюнктъ-лаборантомъ химіи въ академіи.

Съ этого же приблизительно времени П. Г. Голубевъ, несмотря на массу указанныхъ выше занятій, началъ усиленно готовиться къ магистерскому экзамену по химіи и занялся составленіемъ диссертаціи. Но этому плану не суждено было сбыться: въ 1887 году скоропостижно скончался его другъ А. П. Бородинъ, а въ 1890 году произошла перемѣна устава академіи, деградировавшая П. Г. Голубева изъ адъюнктовъ по кафедрѣ химіи, съ правомъ чтенія лекцій, въ простые лаборанты. На вакантную же послѣ А. П. Бородина кафедру былъ выбранъ конференціей его молодой ученикъ А. П. Діанинъ, только что получившій степень доктора химіи въ Харьковскомъ университетѣ.

П. Г. Голубевъ вскорѣ рѣшилъ оставить мѣсто лаборанта и выступилъ, вмѣстѣ съ другими лицами, конкурентомъ на вакантное мѣсто библіотекаря въ академіи, по службѣ и содержанію отвѣчающее положенію экстраординарнаго профессора. На баллотировкѣ въ конференціи онъ получилъ подавляющее большинство голосовъ и въ февралѣ 1891 года былъ утвержденъ Военнымъ Министерствомъ библіотекаремъ академіи, въ каковой должности и состоялъ около десяти лѣтъ, вплоть до выхода въ отставку въ 1900 году. Первое время онъ пытался сохранять связь съ химической лабораторіей академіи, былъ любезно принятъ своимъ товарищемъ и другомъ Н. В. Соколовымъ въ завѣдываемой имъ лабораторіи медицинской химіи, гдѣ и занимался въ свободное отъ службы въ библіотекѣ время,—но принятая имъ библіотека оказалась сильно запущенной; штатъ же ея былъ крайне незначительный. Кромѣ того, въ виду скуднаго содержанія, помощники библіотекаря—сначала всего два, позднѣе три,—часто мѣнялись, а иногда мѣста ихъ оставались нѣкоторое время и совсѣмъ незанятыми. Въ виду этихъ обстоятельствъ, библіотека захватила П. Г. Голубева всецѣло и ему пришлось совершенно оставить занятія въ химической лабораторіи. Тѣмъ болѣе, что и Н. В. Соколовъ, по выслугѣ двадцати пяти лѣтъ въ 1892 году не былъ, вопреки уставу и обычаю, оставленъ еще на пять лѣтъ въ академіи и на освободившуюся такимъ образомъ кафедру былъ назначенъ профессоръ физіологической химіи Харьковскаго университета А. Я. Данилевскій.

Въ самомъ началѣ своей библіотечной дѣятельности П. Г. Голубевъ указывалъ на то, что врачи, положенные по штату по-

мощниками библіотекаря, въ виду крайней скудости получаемаго содержанія не могутъ считать себя устроившимися прочно и почти всегда поступаютъ въ библіотеку только съ цѣлью задержаться въ С.-Петербургѣ, пока не найдутъ себѣ чего-либо болѣе подходящаго; или же, кромѣ помощника библіотекаря занимаютъ еще другія мѣста и потому иногда невольно нѣсколько манкируютъ прямыми обязанностями по библіотекѣ. Поэтому онъ совѣтовалъ назначать помощниковъ изъ классныхъ медицинскихъ чиновниковъ, при условіи хорошаго знакомства ихъ съ иностранными языками.

Служа въ библіотекѣ, П. Г. Голубевъ, по свойственной ему чертѣ характера, былъ крайне мягкимъ и снисходительнымъ начальникомъ и часто помогалъ помощникамъ въ ихъ занятіяхъ. Онъ также входилъ во всѣ нужды своихъ подчиненныхъ и весьма часто въ различныхъ случаяхъ ходатайствовалъ за нихъ передъ начальствомъ. Будучи самъ небогатымъ человѣкомъ, онъ отказался отъ полагающейся ему по штату казенной квартиры, предоставивъ ее своему старѣйшему помощнику, обремененному большой семьей. Помимо своихъ повседневныхъ занятій въ библіотекѣ П. Г. Голубевъ взялъ на себя составленіе къ столѣтнему юбилею воен. мед. академіи историческаго очерка завѣдываемой имъ библіотеки, который и вышелъ своевременно передъ юбилеемъ подъ заглавіемъ „Историческій очеркъ библіотеки Императорской военно-медицинской академіи. Спб. 1898 г.“

Будучи библіотекаремъ и не имѣя возможности заниматься въ лабораторіи, П. Г. Голубевъ не переставалъ интересоваться химической литературой и слѣдилъ за всѣми новостями; его стараніямъ библіотека обязана пополненіемъ многими книгами химическаго содержанія, и также и заказами недостающихъ номеровъ и пробѣловъ нѣкоторыхъ химическихъ журналовъ, получаемыхъ библіотекой.

Несмотря на массу занятій, П. Г. Голубевъ былъ всегда доступенъ всѣмъ читающимъ и крайне предупредительно относился къ каждому, обращавшемуся къ нему за помощью. Для работающихъ же въ химической и фармацевтической лабораторіяхъ академіи студентовъ, врачей и фармацевтовъ онъ былъ прямо неоцѣнимымъ руководителемъ и никогда не жалѣлъ своего времени на указаніе при ихъ розысканіяхъ и справкахъ въ спеціальной химической литературѣ по разрабатываемымъ ими вопросамъ.

Въ 1900 году, какъ выслужившій 35 лѣтъ по военно-медицинскому вѣдомству, П. Г. Голубевъ долженъ былъ выйти въ отставку. Вскорѣ онъ довольно серіозно захворалъ, но, по счастью, здоровье его спустя около года вполнѣ возстановилось, и вотъ его снова потянуло къ лабораторной работѣ; онъ обратился въ военно-медицинскую академію, гдѣ и былъ принятъ со всей возможной предупредительностью въ фармацевтической лабораторіи, находившейся въ завѣдываніи давно и близко его знавшаго профессора С. А. Пржибытека.

Несмотря на свой довольно уже преклонный возрастъ и многія неудобства помѣщеній фармацевтической лабораторіи, онъ началъ работать съ чисто юношескимъ увлеченіемъ: онъ бывалъ днемъ часовъ до четырехъ-пяти дня и довольно часто приходилъ еще и вечеромъ, нерѣдко оставляя лабораторію въ двѣнадцать и часъ ночи. Онъ работалъ изъ чистой любви къ наукѣ и его примѣръ крайне благотворно дѣйствовалъ на всѣхъ работавшихъ въ лабораторіи; кромѣ того, онъ былъ живой лѣтописью нѣсколькихъ поколѣній химиковъ и умѣлъ увлекательно, живо и ярко разсказывать свои воспоминанія о прошломъ. Онъ также отлично умѣлъ заинтересовывать многихъ химическими изслѣдованіями. Студенты, приходившіе для занятій въ лабораторію, невольно обращали вниманіе на характерную высокую сухую фигуру преклонныхъ лѣтъ человѣка, работавшаго въ одномъ съ ними лабораторномъ помѣщеніи. Притомъ онъ всегда столь привѣтливо и благожелательно къ нимъ относился, что очень скоро между ними устанавливались наилучшія отношенія. Многіе, поговоривъ съ нимъ нѣсколько разъ о важности химическихъ знаній для медиковъ, постепенно заинтересовывались и, наконецъ, оставались заниматься спеціально въ лабораторіи, а онъ, съ своей стороны, прилагалъ всѣ старанія къ тому, чтобы интересъ къ занятіямъ все увеличивался. Такимъ образомъ, нѣкоторыя работы, вышедшія изъ фармацевтической лабораторіи, многимъ обязаны его дѣятельности.

Къ оставшимся спеціально работать въ лабораторіи заходили ихъ товарищи, иногда организовывалось общее чаепитіе, всѣ дѣлились впечатлѣніями, а затѣмъ часто возникали обычные въ такихъ случаяхъ разговоры и споры по различнымъ принципіальнымъ вопросамъ, въ которыхъ П. Г. Голубевъ почти всегда принималъ дѣятельное участіе. Благодаря свойственной ему деликатности, безпристрастію и большой дозѣ юмора эти разговоры

и споры всѣмъ очень нравились, тѣмъ болѣе что при этомъ П. Г. Голубевъ сказанное всегда подкрѣплялъ ссылками на интересные случаи изъ своей богатой лабораторной и медицинской практики. Иногда знакомые студенты заходили даже нарочно, чтобы разсказать ему какой-нибудь случай изъ ихъ академической жизни и узнать, какъ онъ къ нему отнесется.

Такимъ образомъ, изъ персонала и всѣхъ работающихъ въ фармацевтической лабораторіи составлялась какъ бы одна дружная семья, въ которой всѣ охотно помогали во всемъ другъ другу. Всѣ въ лабораторіи были очень рады всякому вновь прибывшему работнику и въ создавшейся въ лабораторіи атмосферѣ какъ-то сразу всѣми чувствовалось, работаетъ ли вновь прибывшій изъ чистаго интереса и любви къ знанію; разные же верхогляды, карьеристы и вообще лица, поступившие въ лабораторію изъ какихъ нибудь корыстныхъ разсчетовъ быстро обнаруживались и, видя общее несочувствіе, искали другихъ, болѣе подходящихъ для нихъ сферъ и скоро покидали лабораторію.

Понятно, что работая въ описанныхъ условіяхъ, П. Г. Голубевъ какъ бы сроднился съ лабораторіей; съ большимъ удовольствіемъ приходилъ и работалъ ежедневно, даже во всѣ праздники, дѣлая исключеніе только для новаго года и первыхъ дней Рождества и Пасхи. Онъ часто говорилъ, что чувствуетъ себя въ лабораторіи какъ-бы переживающимъ вторую молодость и второе студенчество и что безъ лабораторіи онъ прямо обойтись не можетъ, — она стала для него какъ бы необходимымъ „привычнымъ раздраженіемъ“.

Въ описанныхъ условіяхъ П. Г. Голубевъ провелъ въ фармацевтической лабораторіи около двѣнадцати лѣтъ; онъ сначала работалъ надъ кристаллическими продуктами, выдѣленными имъ изъ масла сибирской пихты, попутно показалъ ошибочность нѣкоторыхъ наблюденій Валлаха по вопросу о дѣйствіи пиперидина на хлороксимъ пинена, затѣмъ далъ характеристику l-камфена, впервые найденнаго имъ въ маслѣ сибирской пихты. Далѣе посвятилъ много времени разработкѣ вопроса о полученіи простого эфира борнеола, такъ какъ, вопреки мнѣнію Брюля, былъ увѣренъ, на основаніи теоретическихъ соображеній, въ возможности его существованія.

Во время японской войны П. Г. Голубевъ увлекался разработкой вопроса о возможности полученія русской камфоры изъ масла сибирской пихты. Сдѣланные имъ въ лабораторіи опыты

указали на возможность безубыточнаго приготовленія камфоры заводскимъ путемъ, но разумѣется, безъ провѣрки этихъ данныхъ въ крупномъ масштабѣ на заводѣ нельзя было высказаться. И вотъ П. Г. Голубеву удается заинтересовать въ этомъ дѣлѣ очень крупнаго заводчика, который и сдѣлалъ опытъ въ большихъ размѣрахъ при участіи П. Г. Голубева и принявъ всѣ издержки на свой счетъ. Къ сожалѣнію, однако, оказалось, что фабрикація даетъ меньшую выгоду, чѣмъ это желательно было предпринимателю и опытъ былъ на время оставленъ, чѣмъ очень былъ огорченъ П. Г. Голубевъ, такъ какъ онъ былъ увѣренъ въ томъ, что продолженіемъ работы и заводскихъ опытовъ можно было бы добиться большаго усовершенствованія даннаго имъ сначала способа и доходность предпріятія должна бы была увеличиться. Повидимому это мнѣніе П. Г. Голубева вполнѣ подтвердилось, такъ какъ, по слухамъ, въ Германіи готовятъ камфору отчасти изъ русскаго пихтоваго масла.

Всѣ свои работы по изслѣдованію пихтоваго масла и его составныхъ частей П. Г. Голубевъ собралъ вмѣстѣ и, обработавъ въ видѣ монографіи, представилъ въ 1907 году на соисканіе имѣющейся въ военно-медицинской академіи преміи имени Тучемскаго. Эта премія денежная (1000 руб.) и была учреждена Тучемскимъ во время столѣтняго юбилея въ 1898 году. Она выдается каждые три года бывшимъ воспитанникамъ академіи за открытіе, имѣющее важность для медицины. Работы, по статуту преміи, представляются на конкурсъ безъ фамилій авторовъ, подъ девизами. Кромѣ монографіи П. Г. Голубева, представленной имъ подъ девизомъ „Medicamentum“, для соисканія преміи была подана еще только одна работа. Назначенная конференціей особая комиссія изъ профессоровъ отдала предпочтеніе работѣ о камфорѣ, съ чѣмъ согласилась и вся конференція, члены которой были не мало удивлены, увидя авторомъ заинтересовавшей ихъ работы о русской камфорѣ своего стариннаго знакомаго — лаборанта и библіотекаря П. Г. Голубева.

Здѣсь необходимо указать на то, что присужденіе этой преміи П. Г. Голубеву вызвало появленіе критической статьи со стороны И. Л. Кондакова, профессора фармаціи въ Юрьевскомъ университетѣ, выступившаго со своей энергичной критикой на страницахъ ученыхъ записокъ Юрьевскаго университета за 1908 годъ. Эту критику, какъ кажется, умаляетъ нѣсколько то обстоятельство, что она была напечатана авторомъ еще за нѣ-

сколько мѣсяцевъ до появленія премированной работы П. Г. Голубева въ печати. Впрочемъ, достойный отвѣтъ комиссіи, дававшей отзывъ о работѣ П. Г. Голубева и оставленный И. Л. Кондаковымъ безъ возраженія, помѣщенъ въ „Извѣстіяхъ военно-медицинской академіи" за 1908 г., т. 17, стр. 443.

Въ послѣдніе годы П. Г. Голубевъ сталъ прихварывать, да и здоровый при работѣ не рѣдко жаловался и досадовалъ на усталость, почему и въ лабораторіи бывалъ только днемъ и на болѣе короткое время, работу же былъ принужденъ избирать такую, которая его менѣе утомляла. Послѣднимъ его изслѣдованіемъ было изученіе двойныхъ солей хинина съ мочевиной; онъ обратилъ на нихъ свое вниманіе въ виду начавшагося примѣненія ихъ въ медицинской практикѣ и имѣвшихся въ химической литературѣ противорѣчій о ихъ свойствахъ. Первую часть работы онъ успѣлъ напечатать въ текущемъ году, что же касается второй—то черновую рукопись ее нашли неоконченной на его рабочемъ столѣ уже послѣ его смерти.

Умеръ онъ скоропостижно, неожиданно для всѣхъ, 8 іюня 1914 года, отъ кровоизліянія въ мозгъ. Его внезапная смерть представляетъ тяжкую потерю для всѣхъ его знавшихъ, а пишущій эти строки потерялъ въ немъ одного изъ первыхъ своихъ учителей и испытаннаго вѣрнаго друга, съ которымъ постоянно поддерживалъ теплое отношеніе въ теченіе цѣлыхъ двадцати пяти лѣтъ.

Свѣтлая память о симпатичномъ и благородномъ обликѣ покойнаго, конечно, останется на всю жизнь не только у всѣхъ работавшихъ вмѣстѣ съ нимъ въ лабораторіи, но несомнѣнно и у всѣхъ его знавшихъ и такъ или иначе по своимъ дѣламъ приходившихъ съ нимъ въ соприкосновеніе, ибо обращеніе съ людьми и всѣ его поступки всегда были основаны на горячей преданности наукѣ, завѣтахъ евангельской морали и непоколебимой вѣрѣ въ прогрессъ человѣчества.

Научныя работы П. Г. Голубева.

1) Опыты надъ впрыскиваніемъ мокроты и гнилостной жидкости. СПБ. 1870. Диссертація на д-ра медицины. Тоже Арх. кл. вн. бол. *1870*, 154.

2) Случай подвижной почки. Архивъ внутреннихъ болѣзней. Томъ I, 281.

3, 4, 5) О возстановленіи нитробензила. Ж. Р. Х. О., **5**, 385, 410; **6**, 114.

6, 7) О двунитроазобензойной кислотѣ. Ж. Р. Х. О., **6**, 94, 196.

8) О дѣйствіи іодистаго этила на азобензойное серебро. Ж. Р. Х. О., **6**, 251.

9) О дѣйствіи азотной кислоты на дезоксибензоинъ. Ж. Р. Х. О., **10**, 324.

10) О нитро и амидопроизводныхъ дезоксибензоина. Ж. Р. Х. О., **11**, 98.

11, 12) О динитродезоксибензоинахъ и окисленіе ихъ хромовой кислотой. Ж. Р. Х. О., **12**, 410; **13**, 23.

13) О дѣйствіи іодистаго этила на азобензойное серебро. Ж. Р. Х. О., **16**, 412.

14) О возстановленіи изодинитробензила. Ж. Р. Х. О., **16**, 577.

15) Опредѣленіе хлора и сѣрной кислоты въ невской водѣ. Ж. Р. Х. О., **16**, 464.

16) Изслѣдованіе воды на нижегородской ярмаркѣ. Вѣстникъ судебн. медиц. и обществ. гигіены *1884*, 42.

17) О составѣ огнегасительной жидкости Гарднера. Ж. Р. Х. О., **17**, 449.

18) Бензолъ фабрики Рагозина. Ж. Р. Х. О. **17**, 451.

19) О бензинѣ изъ газоваго дегтя. Ж. Р. Х. О. **18**, 124.

20) О составныхъ частяхъ бензола фабрики Рагозина. Ж. Р. Х. О., **18**, 175.

21) О сыромъ антраценѣ изъ нефтяныхъ остатковъ. Ж. Р. Х. О., **19**, 332.

22) Эфирное масло изъ сибирской пихты. Ж. Р. Х. О., **20**, 585.

23) Историческій очеркъ библіотеки Императорской военно-медицинской академіи. СПБ. *1898*.

24) Объ изслѣдованіи эфирнаго масла изъ сибирской пихты. Ж. Р. Х. О., **35**, 1005 (*1903*).

25). Кристаллическіе продукты эфирнаго масла сибирской пихты. Ж. Р. Х. О., **36**, 1096. (*1904*).

26) Дѣйствіе пиперидина на хлороксимъ пинена. Ж. Р. Х. О., **39**, 1448 (*1907*).

27) О дѣйствіи пиперидина на хлороксимъ l-пинена. Ж. Р. Х. О., **40**, 1015 (*1908*).

28) О недѣятельномъ камфенѣ изъ масла сибирской пихты. Ж. Р. Х. О., **40**, 734 (*1908*).

29) Изслѣдованіе масла сибирской пихты и фабрикація русской камфоры. Записки Импер. русск. технич. Общ., Августъ *1908*.

30) О маслѣ сибирской пихты (Ol pini sibiricae). Извѣстія Импер. воен. мед. академіи, *1908*, томъ **17**, 105.

31) Къ характеристикѣ l-камфена. Ж. Р. Х. О., **41**, 1004, (*1909*).

32) О дѣйствіи сѣрной кислоты на l-борнеолъ. Ж. Р. Х. О., **42**, 731. (*1910*).

33) Дѣйствіе H_2SO_4 на l-борнеолъ. Ж. Р. Х. О., **44**, 1061. (*1912*).

34) О двойныхъ соляхъ хинина съ мочевиной. Ж. Р. Х. О., **45**, 676. (*1913*).

35) Къ характеристикѣ двойныхъ галоидныхъ солей хинина съ мочевиной. Ж. Р. Х. О. **46**, 189 (*1914*).

† 36) Къ характеристикѣ двойныхъ галоидныхъ солей хинина съ мочевиной. (Статья вторая). Ж. Р. Х. О. **47**, 14 (*1914*).

Изъ фармацевтической лабораторіи военно-медицинской академіи.

О двойныхъ галоидныхъ соляхъ хинина съ мочевиной.

† П. Г. Голубева [1]).

Статья вторая.

Въ предыдущей статьѣ [2]) мною была представлена характеристика двойныхъ галоидныхъ солей хинина съ мочевиной, а именно: хлористоводородной и бромистоводородной. Настоящая же статья содержитъ результаты изслѣдованія аналогичной іодистоводородной двойной соли.

Для ея полученія взятыя въ эквивалентныхъ количествахъ двусѣрнокислая соль хинина и мочевина растворяются въ водѣ при подогрѣваніи на водяной банѣ; къ раствору приливается соотвѣтствующее количество горячаго воднаго раствора іодистаго барія. Сейчасъ же выпадаетъ сѣрнобаріевая соль, а растворъ окрашивается красивымъ желтымъ цвѣтомъ, его процѣживаютъ тотчасъ же черезъ плотный фильтръ и оставляютъ въ чашкѣ для кристаллизаціи. Если растворъ былъ не очень жидкимъ (напр. въ 8 — 10 частяхъ воды), то въ чашкѣ черезъ сутки образуется

---

[1]) Составлено по черновой рукописи покойнаго и на основаніи замѣтокъ въ его записной книжкѣ.

[2]) Ж. Р. Х. О., **46**, 189 *(1914)*.

более или менѣе густая масса, состоящая изъ желтыхъ призматическихъ кристалловъ. Сгустивъ маточный растворъ на водяной банѣ, получаютъ еще нѣкоторое количество соли. Такимъ образомъ удается получить выходъ сѣрной соли выше 80—85 процентовъ. Соль раза два, три перекристаллизовываютъ, растворяя ее въ 8—10 частяхъ воды при нагрѣваніи. Часто при первой перекристаллизаціи остается на фильтрѣ небольшое количество нерастворимаго въ водѣ краснаго аморфнаго порошка,—вѣроятно, это продуктъ осмоленія.

Описываемую соль можно приготовить и изъ имѣющагося въ торговлѣ двуіодистоводороднаго хинина и мочевины, но при этомъ, обыкновенно, полученная сырая соль оказывается содержащей гораздо большее количество указанной примѣси краснаго аморфнаго порошка выдѣляющагося при перекристаллизаціи.

Чистая, нѣсколько разъ перекристаллизованная соль представляется въ видѣ яркожелтыхъ, прозрачныхъ, длинныхъ и тонкихъ призматическихъ кристалловъ, длиной часто до 2 сантиметровъ. Они плавятся при 62—64° и чрезвычайно быстро при лежаніи на воздухѣ становятся матовыми, т. е. вывѣтриваются. Растворяются въ 18 частяхъ воды при обыкновенной температурѣ.

При анализѣ соли получились слѣдующіе результаты: 0,5344 гр. свѣжеперекристаллизованной соли потеряли на воздухѣ 0,0645 гр.

0,3259 гр. свѣжеперекристаллизованной соли дали 0,2093 гр. AgJ.

$C_{20}H_{24}N_2O_2HJ \cdot CH_4N_2OHJ \cdot 5H_2O$:	Вычислено % H_2O:	12,41%;
	Найдено „	12,06%.
	Вычислено % J:	34,78%;
	Найдено: „	34,76%.

При анализѣ высушенной на воздухѣ соли получились слѣдующія данныя.

1) Навѣска 0,3670 гр. дала 0,2687 гр. AgJ.
2) „ 0,3168 гр. „ 0,2329 гр. „
3) „ 0,2510 гр. „ 0,1833 гр. „
4) „ 0,2839 гр. „ 0,2084 гр. „
5) „ 0,3491 гр. „ 0,2565 гр. „

Полученные результаты отвѣчаютъ формулѣ:

$C_{20}H_{24}N_2O_2HJ \cdot CH_4N_2OHJ$. Вычислено % J: 39,68.

	1.	2.	3.	4.	5.
Найдено % J:	39,57;	39,70;	39,62;	39,66;	39,73.

При нагрѣваніи водной соли при 100° около часа происходитъ ея разложеніе съ выдѣленіемъ углекислоты и амміака согласно уравненію.

$$C_{20}H_{24}N_2O_2HJ \cdot CH_4N_2OHJ + H_2O = C_{20}H_{24}N_2O_22HJ + CO_2 + NH_3.$$

Кромѣ того, образуется немного продукта осмоленія въ видѣ очень трудно растворимаго аморфнаго порошка краснаго цвѣта.

Опредѣленіе іода въ нагрѣвавшейся при 100° соли дало слѣдующіе результаты.

1) 0,3142 гр. соли нагрѣвавшейся при 100° дали 0,2507 гр. AgJ.
2) 0.4301 гр. „ „ „ 100° „ 0,3433 гр. „

$C_{20}H_{24}N_2O_22HJ$: Вычислено % J: 43,78.
Найдено „ „ 1) 43,12; 2) 43,14.

Нѣкоторый недостатокъ іода при анализѣ зависитъ, вѣроятно, отъ присутствія продукта осмоленія, о которомъ выше упомянуто.

Если соль растворять въ 20 — 25 частяхъ воды, то при свободномъ испареніи раствора выпадаютъ сначала описанные выше кристаллы желтаго цвѣта, а затѣмъ, черезъ нѣкоторое время образуются еще на поверхности раствора другіе кристаллы—совершенно иного характера: въ видѣ друзъ въ формѣ нѣсколько сплющенныхъ шаровъ, состоящихъ изъ нитевидныхъ кристалловъ совершенно бѣлаго цвѣта съ шелковистымъ блескомъ. Эти кристаллы труднѣе растворимы въ водѣ и удѣльно значительно легче желтыхъ, что даетъ возможность раздѣлить ихъ другъ отъ друга.

Если взболтать смѣсь тѣхъ и другихъ кристалловъ въ маточномъ растворѣ, то желтые кристаллы, какъ болѣе тяжелые, быстро опускаются на дно сосуда, а бѣлые остаются частью взмученными, частью всплывшими на поверхность жидкости; сливая ихъ на цѣдилку и повторяя операцію, легко удается почти вполнѣ отдѣлить кристаллы другъ отъ друга. При раствореніи бѣлыхъ кристалловъ приблизительно въ 20 частяхъ воды, даже при слабомъ нагрѣваніи на водяной банѣ выдѣляется вещество смолистаго вида, осѣдающее при охлажденіи отчасти на дно сосуда, а отчасти образующее пленку на поверхности жидкости. Отцѣживая отъ него жидкость, снова сгущая растворъ на водяной банѣ и снова отцѣживая, получаютъ наконецъ вещество свободнымъ отъ смолистой примѣси въ видѣ описанныхъ выше друзъ бѣлыхъ нитевидныхъ кристалловъ съ шелковистымъ блескомъ. Кристаллы плавятся при 42° — 45° и растворяются при обыкновенной температурѣ въ 22 частяхъ воды. Подобно тому, какъ и желтые, кристаллы плавятся подъ водой при нагрѣваніи на водяной банѣ.

Если бѣлые кристаллы растворить въ водѣ и прибавивъ къ

такому раствору немного мочевины и капли 2—3 іодистоводородной кислоты, оставить постоять, то изъ жидкости выкристаллизовываются только кристаллы желтаго цвѣта, обладающіе описанными выше свойствами. Изъ этого, какъ мнѣ кажется, можно заключить, что двойная соль разлагается избыткомъ воды такимъ образомъ, что часть іодистоводородной кислоты отщепляется вмѣстѣ съ мочевиной, и они остаются въ растворѣ, а хининъ выдѣляется въ видѣ полуторноіодистой соли.

Анализъ подтвердилъ это предположеніе, такъ какъ соль оказалась не содержащей мочевины и при опредѣленіи іода дала слѣдующіе результаты.

1) 0,2416 гр. высушенной при 100° соли дали 0,1615 гр. AgJ.
2) 0,2114 гр. „ „ 100° „ „ 0,1409 гр. „

$C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 1^1/_2HJ$. Вычислено % J: 36,78.
Найдено „ „ 1) 36,11; 2) 36,02.

Недостатокъ іода объясняется, вѣроятно, примѣсью небольшого количества упомянутаго выше смолистаго продукта.

Такимъ образомъ, въ противоположность двойной хлористоводородной и бромистоводородной солямъ хинина съ мочевиной, которыя на воздухѣ сохраняютъ всю кристаллизаціонную воду, двойная іодистоводородная соль, при тѣхъ же условіяхъ, быстро вывѣтривается. Кромѣ того, она, помимо своего желтаго цвѣта, отличается отъ первыхъ еще и тѣмъ, что легко разлагается водой.

Въ продажѣ встрѣчается іодистый препаратъ хинина подъ названіемъ: Chininum hydrojodicum, въ видѣ почти совершенно бѣлаго порошка. При изслѣдованіи онъ оказался трудно растворимымъ въ водѣ, даже при нагрѣваніи на водяной банѣ; при охлажденіи не кристаллизовался, а выпадалъ на дно сосуда въ видѣ весьма липкаго осадка, часть же выдѣлялась на поверхности жидкости въ видѣ такого же свойства пленки. Отцѣживая жидкость, выпаривая снова на банѣ и охлаждая, постепенно удалось выдѣлить все вязкое вещество и послѣ нѣсколькихъ повтореній всей операціи получить, наконецъ, растворъ, изъ котораго выдѣлились кристаллы, состоявшіе изъ друзъ тонкихъ иглъ.

Анализъ показалъ, что здѣсь имѣется не вполнѣ чистая іодистоводородная соль хинина:

0,2690 гр. соли при 120° потеряли 0,0090 гр.
0,2600 гр. высушенной соли дали 0,1088 гр. AgJ.

$C_{20}H_{24}N_2O_2HJ \cdot H_2O$: Вычислено % H_2O — 3,83; найдено — 3,34.
Вычислено % J — 28,54; найдено 22,61.

Май 1914 г.

Изъ Московской Центральной химической лабораторіи Министерства Финансовъ.

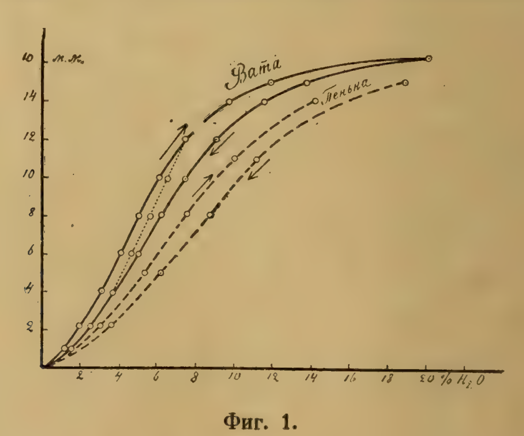
Къ ученію объ адсорбціи.

А. В. Раковскаго.

Статья 11-ая.

Гистерезисъ степени оводнёнія целлюлезы.

Изслѣдованы методомъ ванъ-Беммелена [1]) вата, бумага (фильтровальная Шлейхера—Шюлля), ленъ и пенька. Бумага не подвергалась никакой обработкѣ, вата же, а особенно ленъ и пенька были тщательно вымыты водой, спиртомъ, эфиромъ, опять спиртомъ и водой. Навѣска ваты около 2,5, бумаги — 5, льна 3,6 и пеньки 2,8 гр. (считая на безводныя). За безводныя вещества условно приняты достигшія равновѣсія при комнатной температурѣ (19°) надъ H_2SO_4 уд. в. 1,84. Равновѣсіе всюду, за исключеніемъ пространства надъ 1% растворомъ H_2SO_4 достигнуто полное.



Фиг. 1.

---

1) Ж. Р. Х. О., **43**, 170 *(1911)*.

Для этой серіи опытовъ были приготовлены слѣдующіе растворы H_2SO_4

$\%H_2SO_4$:	71,86	64,01	56,37	50,28	43,93	38,33	31,45	22,0	15,77%
мм. давленія пара H_2O при 19°.	1,0	2,2	3,95	5,95	7,95	9,95	12,0	14,0 (граф.)	15,0 мм. (граф.)

Таблица 1.

мм. давл. пара.	Содержаніе воды въ процентахъ при 19°.				
	Въ ватѣ.			Въ бумагѣ.	
16,4	↙ (18,8) ↖			↙ (ок. 20) ↖	
15,0	13,66		11,85	—	12,45
14,0	11,53		9,75	—	10,21
12,0	8,96		7,42	9,48	7,73
9,95	7,38	6,51	6,10	—	6,09
7,95	6,14	5,64	5,02	6,17	5,17
5,95	4,96	4,50	4,08	—	4,13
3,95	3,69		3,15	3,77	3,20
2,20	2,53		1,95	—	2,02
1,0	1,54		1,21	—	1,20
0,0	↘ 0,0 ↗			↘ 0,0 ↗	

Таблица 2.

мм. давл. пара.	Содержаніе воды въ процентахъ при 19°.			
	Въ льнѣ.		Въ пенькѣ.	
16,4	(> 24)		(> 25)	—
15,0	—		18,84	—
14,0	14,66	13,04	15,71	14,15
10,9	10,22	9,12	11,08	9,92
7,95	7,87	7,03	8,67	7,46
4,9	5,75	4,96	6,23	5,34
2,2	3,38	2,87	3,49	3,02
0,0	↘ 0,0 ↗		↘ 0,0 ↗	

На фиг. 1 сплошныя кривыя относятся къ ватѣ; кривыя бумаги практически совпадаютъ съ кривыми ваты: вата и бумага при давленіяхъ до 12 мм. содержатъ одинаковое количество воды, при высшихъ же давленіяхъ—бумага содержитъ нѣсколько больше воды, нежели вата. Прерывно вычерченныя кривыя принадлежатъ пенькѣ; кривыя льна лежатъ между кривыми ваты и пеньки.

Бросается въ глаза несимметричность правой и лѣвой сторонъ кривыхъ. Это различіе сказывается и въ скорости достиженія равновѣсія. Въ условіяхъ моихъ опытовъ скорость адсорбціи воды ватой и бумагой больше, нежели въ случаѣ крахмала; равновѣсіе устанавливается дней черезъ 5—7, но только при давленіяхъ отъ 0 до 14 мм. (19°), при высшихъ давленіяхъ (14,15 мм.) поглощеніе паровъ продолжается 3 — 5 недѣль, и въ эксикаторѣ надъ 1% растворамъ H_2SO_4 равновѣсіе весьма сомнительное. Обезвоживаніе протекаетъ въ общемъ медленнѣе, нежели оводненіе.

Въ случаѣ ваты и бумаги препаратъ сначала обезвоживался надъ H_2SO_4 уд. в. 1,84 и потомъ подвергался постепенному оводненію и обезвоживанію. Въ предѣлахъ ошибокъ опыта циклъ оказался замкнутымъ, т. е. при вторичномъ обезвоживаніи надъ H_2SO уд. в. 1,84 получился тотъ же вѣсъ (съ ошибкой $< 0{,}2\%$ въ содержаніи воды), что и при первомъ обезвоживаніи. Въ случаѣ льна и пеньки въ пространствѣ, насыщенномъ вод. парами черезъ нѣсколько недѣль появляется плѣсень, въ виду чего послѣ перваго обезвоживанія надъ сѣрной кислотой ленъ и пенька были сразу поставлены въ эксикаторъ надъ 2% растворомъ H_2SO_4 только на нѣсколько дней (не до равновѣсія); послѣ сильнаго обогащенія водой ленъ и пенька были подвергнуты постепенному обезвоживанію и оводненію (до 14 мм.).

Величина гистерезиса у целлюлезы (максимумъ 1,8% H_2O) нѣсколько меньше, чѣмъ у крахмаловъ, но значительно превышаетъ ошибки опыта.

Въ 1907 г. Массонъ и Ричардсъ [1]) изслѣдовали адсорбцію воды ватой и бумагой (Шлейхера-Шюлля) видоизмѣненнымъ методомъ ванъ-Беммелена; они нашли несомнѣнный гистерезисъ, но для окончательныхъ разсчетовъ брали среднія изъ значеній, полученныхъ при поглощеніи и испареніи воды ватой и бумагой. Я перечислилъ данныя Массона и Ричардса отдѣльно для обезвоживанія и для оводненія при 19° и, вычертивъ кривыя, гра-

---

[1]) O. Masson и E. S. Richards. Proc. Roy. Soc. London, **78**, 412 *(1907)*.

фически находилъ проценты воды при желаемой упругости пара воды.

ТАБЛИЦА 3.

Мм. давленія пара.	Содержаніе воды въ $^0/_0{}^0/_0$-хъ въ ватѣ. По моимъ опытамъ.	По даннымъ Массона и Ричардса.
2,2	2,53↓/1,95↑	2,55/2,15
3,95	3,69/3,12	3,60/3,15
5,95	4.96/4,08	4.65/4,10
7,95	6,14/5,02	5,70/5,0
9,95	7,38/6,10	6,95/6,0
12,0	8,96/7,42	8,50/7,35
14,0	11,53/9,75	10,8 /9,5
15,0	13,66/11,85	12,85/11,25

Въ этой таблицѣ верхнія цифры для каждаго давленія пара получены при обезвоживаніи, нижнія при оводненіи вещества.

Мы видимъ удивительное для коллоидовъ совпаденіе между данными различныхъ изслѣдователей; только при обезвоживаніи у Массона и Ричардса при высшихъ давленіяхъ пара получились цифры меньшія, нежели у меня. Этотъ результатъ показываетъ, что природа умѣетъ многократно готовить одну и ту же модификацію коллоида.

Октябрь 1914 г.

Изъ Радіологической лабораторіи Одесскаго Отдѣленія Императорскаго Русскаго Техническаго Общества.

Изслѣдованія радіоактивности отложеній Евгеніевскаго и Екатерининскаго источниковъ въ Боржомѣ.

Е. Бурксера.

Во время изслѣдованій радіоактивности источниковъ Боржомскаго имѣнія нами было обращено вниманіе на то, что въ колодцахъ-бассейнахъ Екатерининскаго и Евгеніевскаго источниковъ стѣнки покрываются краснобурымъ отложеніемъ. Намъ первоначально удалось собрать всего не болѣе какъ по 100 гр. каждаго отложенія.

При сушеніи отложеній послѣднія издавали запахъ, напоминающій запахъ брома. Впослѣдствіи эти отложенія были собраны

въ нѣсколько большихъ количествахъ. Уже при первомъ изслѣдованіи радіоактивности отложеній при помощи фонтактоскопа было замѣчено, что они вызываютъ весьма сильную іонизацію, замѣтную даже въ томъ случаѣ, когда ихъ покрывать алюминіемъ, деревомъ или картономъ.

Радіоактивность отложеній была опредѣлена первоначально въ сухомъ видѣ по іонизаціи, вызываемой ими въ цилиндрѣ фонтактоскопа. Предварительно было опредѣлено нормальное разсѣяніе заряда. Радіоактивность образцовъ отложенія Екатерининскаго источника на 62,5 гр. достигала 1,96 ед. Махе, Евгеніевскаго на на 125 гр. 1,15 ед. Махе. Было замѣчено также, что въ зависимости отъ храненія въ открытомъ или закрытомъ сосудѣ радіоактивность измѣнялась довольно замѣтнымъ образомъ.

Радіоактивность образца Евгеніевскаго отложенія послѣ двухлѣтняго храненія въ закрытомъ сосудѣ оказалась ровной 3,88 ед. Махе (разсѣяніе 320,4 вольта въ часъ).

Отложенія растворялись не полностью въ соляной кислотѣ съ выдѣленіемъ углекислаго газа. Такіе растворы выдѣляли при нагрѣваніи эманацію, которая вызывала въ конденсаторахъ измѣрительныхъ приборовъ радіоактивный налетъ, убываніе радіоактивности котораго указывало на присутствіе эманаціи радія. Проф. С. М. Танатаромъ былъ произведенъ краткій анализъ этихъ отложеній, данныя котораго приведены ниже.

	Отложеніе Евгеніевскаго источника.	Отложеніе Екатерининскаго источника
Часть нерастворимая въ слабой соляной кислотѣ, глина	4,71%	34,10%
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$ (Al_2O_3 мало)	61,20%	(Al_2O_3 мало) 33,05%
CaO	2,81%	6,91%
Потеря при прокаливаніи (H_2O и CO_2).	31,10%	24,80%
	99,82%	98,86%
Mg слѣды, Cl, SO_4 нѣтъ	—	Mg слѣды. —

Для опредѣленія количествъ радія и торія въ отложеніяхъ нами было приступлено къ переведенію отложеній въ растворъ.

Химическая обработка.

I-ый пріемъ:

Навѣска отложенія обрабатывалась въ фарфоровой чашкѣ при нагрѣваніи крѣпкой соляной кислотою, затѣмъ содержимое чашки выпаривалось до суха, обработка соляной кислотой повторялась, такимъ же образомъ, 4—5 разъ.

Продукты, образовавшіеся отъ дѣйствія соляной кислоты, растворялись въ подкисленной водѣ и отфильтровывались (растворъ № 1) отъ нерастворимаго остатка, богатаго кремневой кислотой.

Нерастворимый остатокъ обрабатывался плавиковой кислотой, получившіеся фториды сначала обрабатывались сѣрной кислотой, а затѣмъ кипяченіемъ съ содой переводились въ углекислыя соли, которыя растворялись въ соляной кислотѣ и составляли растворъ № 2.

Оба раствора соединялись и изслѣдовались на содержаніе Ra и Th по эманаціи.

II-ой пріемъ.

Къ полученному солянокислому раствору при обработкѣ отложенія соляной кислотой 4—5 разъ, прибавлялось $BaCl_2$, а затѣмъ H_2SO_4, операція повторялась 3 раза.

$BaSO_4$ отфильтровывался и присоединялся къ продуктамъ полученнымъ при обработкѣ фторидовъ сѣрной кислотой по методу первому. Такимъ образомъ, растворъ № 1 Ra не содержалъ, растворъ № 2 заключалъ въ себѣ весь радій.

Изслѣдованіе содержанія радія.

Для опредѣленія содержанія радія кислые растворы закупоривались либо въ склянки Дрекселя, емкостью около 200 куб. сант., либо запаивались въ сосудахъ Кюри, емкостью въ 100 куб. сант. въ зависимости отъ объема раствора. Послѣ 30 дневнаго срока сосудъ съ растворомъ соединялся съ конденсаторомъ электрометра Шмидта, изъ котораго былъ предварительно выкачанъ воздухъ. Концы трубокъ раздавливались внутри резиновыхъ соед. трубокъ, и черезъ жидкость въ нѣсколько пріемовъ впускался въ конденсаторъ воздухъ, профильтрованный черезъ влажную вату. Паденіе заряда наблюдалось по возможности послѣ впусканія воздуха и черезъ 4—5 часовъ, когда наступало радіоактивное равновѣсіе.

До опытовъ съ растворами отложеній производилось опредѣленіе нормальнаго разсѣянія заряда, наполняя въ аналогичныхъ условіяхъ сосуды Кюри дистиллиров. водой.

Аналогичный опытъ былъ произведенъ съ растворомъ соли радія, изготовленной по методу H. W. Schmidt'а и полученнымъ лабораторіей отъ фирмы Spindler и Hoyer. Содежанія радія въ растворѣ равнялось $2{,}22 \cdot 10^{-2}$ гр.

Въ виду трудностей отсчета непосредственно послѣ впусканія

воздуха въ конденсаторъ содержаніе радія разсчитывалось по даннымъ разсѣянія черезъ 4—5 час. послѣ начала опыта. Отсчеты производились каждыя 5—10 минутъ.

Приложенная таблица съ результатами измѣренія показываетъ, что 2-ой пріемъ обработки, примѣненный къ Евгеніевскому отложенію приводитъ къ низкимъ результатамъ и поэтому онъ былъ оставленъ, хотя его преимущество въ томъ, что не приходится имѣть дѣло съ большими количествами растворовъ.

Названіе вещества.	Разсѣяніе въ вольтахъ за 1 часъ V_1 черезъ 4—5 ч. послѣ введенія эманаціи.	Нормальное разсѣяніе въ вольтахъ за 1 часъ V_2.	Разность $V_1 - V_2$.	Содержаніе радія въ 1 гр.
Отложеніе Евгеніевскаго источн. въ колич. 25 гр. (пріемъ обраб. 2-й). .	56,4	8,0	48,4	$3{,}35 \cdot 10^{-12}$ гр. Ra
Отложеніе Евгеніевскаго источника 5 гр. (пріемъ обработки 1-й). .	37,0	7,8	29,2	$10{,}08 \cdot 10^{-12}$ гр. Ra
Отложеніе Екатерининскаго источника 25 гр. (пріемъ обраб. 1-й). .	261,7	3,6	258,1	$17{,}89 \cdot 10^{-12}$ гр. Ra
Отложеніе Екатерининскаго источника, 5 гр. (пріемъ обр. 1-й), проба взятая вторично. . .	24,0	6,0	18	$6{,}22 \cdot 10^{-12}$ гр. Ra
Растворъ соли радія, содерж. $2{,}22 \cdot 10^{-9}$ гр. Ra	1289,5	4,0	1285,5	—

Вторая проба Екатерининскаго отложенія, собранная послѣ вторичнаго образованія на стѣнкахъ колодца отложенія, болѣе бѣдна радіемъ и менѣе радіоактивна и въ сухомъ видѣ.

Изслѣдованіе содержанія торія.

Для опредѣленія содержанія торія въ растворахъ мы пользовались сильной струей воздуха, удалявшей всю эманацію радія.

Затѣмъ, черезъ тотъ же растворъ по истеченіи 10 минутъ пропускали циркулирующій черезъ конденсаторъ прибора Шмидта токъ воздуха въ теченіе трехъ минутъ. Скорость движенія воздуха поддерживалась по возможности равномѣрной. Воздухъ передъ поступленіемъ въ конденсаторъ проходилъ черезъ влажную вату въ металлической трубкѣ для задержанія іоновъ, образующихся при взбалтываніи жидкости.

Въ аналогичныхъ условіяхъ производились опыты съ растворами чистыхъ солей торія различныхъ концентрацій и дист. водою.

Разность между потерей заряда электроскопомъ въ первыя 10 м. послѣ продуванія воздуха и послѣдующія вызывалась эманаціей торія. Подробности этого метода описаны въ № 2 Трудовъ Химич. и Радіологической лабораторій въ Одессѣ. Количество торія вычислялось по сравненію ряда наблюденій съ наблюденіями надъ іонизаціей, вызываемой солями торія.

Такимъ образомъ, было найдено, что количество эманаціи торія выдѣляемой 1 гр. отложенія Екатерининскаго источника соотвѣтствуетъ $3{,}26 . 10^{-5}$ гр. Th, а 1 гр. отложенія Евгеніевскаго источника $26{,}2 . 10^{-5}$ Th.

Болѣе бѣдное радіемъ отложеніе Евгеніевскаго источника оказалось значительно болѣе богатымъ торіемъ.

Возможно, что выдѣленію эманаціи торія мы обязаны не содержанію торія, а мезоторія. Образованіе отложеній, превосходящихъ по своей радіоактивности въ нѣсколько разъ всѣ образцы различныхъ отложеній, горныхъ породъ и грязей изслѣдованныхъ нами, въ количествѣ нѣсколькихъ сотъ образцовъ изъ различныхъ мѣстъ Россіи, естественно представляетъ интересъ, тѣмъ болѣе, что оно происходитъ въ водахъ очень бѣдныхъ радіемъ и эманаціей. Содержаніе торія въ 1 литрѣ воды источниковъ почти одинаково и не превышаетъ $7{,}02 . 10^{-4}$ гр., а радія для Екатерининскаго источника $0{,}07 . 10^{-9}$ гр., для Евгеніевскаго [illegible],02 . 10^{-9} гр. въ литрѣ.

Возможно, что происходящая концентрація радія и торіевыхъ продуктовъ вызывается осажденіемъ изъ воды коллоидальныхъ веществъ. Во всякомъ случаѣ явленіе такой концентраціи заслуживаетъ вниманія изслѣдователей.

Какъ представлялъ себѣ осмотическое давленіе Ю. Либихъ.

И. П. Осипова.

По нѣкоторому поводу весною текушаго года мнѣ пришлось коснуться вопроса о значеніи поваренной соли для животнаго организма. Я вспомнилъ при этомъ, что когда-то давно я нашелъ много интереснаго относительно этого предмета въ „Письмахъ о химіи" Юстуса Либиха. Къ этой книжкѣ я и обратился.

Каково же было мое удивленіе, когда вслѣдъ за изложеніемъ наблюденій Буссенго надъ вліяніемъ кормленія съ солью и безъ соли на экстерьеръ и кровь бычковъ [1]), я встрѣтилъ просто и ясно выраженное представленіе объ осмотическомъ давленіи.

Я, конечно, прежде всего заподозрилъ самого себя въ томъ, что недостаточно полно усвоилъ себѣ исторію осмотическаго давленія въ томъ видѣ, какъ оно изложено въ такихъ классическихъ курсахъ, какъ „Lehrbuch d. allgem. Chemie" Оствальда и „Курсъ физики" О. Д. Хвольсона.

Вотъ, что я нащелъ въ этихъ капитальныхъ курсахъ относительно прикосновенности Ю. Либиха къ этому вопросу.

Оствальдъ [2]), указавъ на наблюденія Нолле, Парро, Фишера и Дютроше, говоритъ (стр. 510) слѣдующее:

„Das meiste Interesse erregte von vorherein die Thatsache, dass Niveauänderungen auftraten, wenn zwei verschiedene Flüssigkeiten, etwa Salzlösungen und Wasser, durch thierische Blase getrennt, in Berührung standen. Für dieselben war allerdings das vorhandensein der Membran wesentlich, und die älteren Forscher, ausser der genannten noch Magnus, Jerichan, Brücke, L i e b i g [3]), Vierard, Jolly, Ludwig, beschränkten sich ausschlesslich auf Versuche mit solchen, obwol bereits Parrot die einfachere Form der freien Diffusion kennen gelehrt hatte".

Для Либиха онъ при этомъ ссылается на трудъ такой: „Ueber einige Ursachen der Säftebewegung im thierischen Organismus". Braunschweig. 1848.

О. Д. Хвольсонъ болѣе подробно, чѣмъ Оствальдъ, остана-

---

[1]) Письма о химіи Юстуса Либиха. Перев. П. Алексѣева съ 4-го нѣмецк. изд., т. II, стр. 102. СПБ. *1861*.

[2]) Lehrb. d. allgem. Ch., B. I, Stöchiometrie, 509 — 510 *(1885)*.

[3]) Разрядка моя.

вливается на наблюденіяхъ Нолле, Дютроше, Фирордта, Квинке [1]); что же касается участія Ю. Либиха въ изученіи вопроса объ осмозѣ, то О. Д. Хвольсонъ говоритъ лишь отчасти. Онъ именно указываетъ, что по Либиху осмозъ объясняется неодинаковою быстротою поглощенія двухъ жидкостей перепонкою; при этомъ жидкость, поглощенная съ одной стороны перепонки, выдѣляется на противоположной сторонѣ ея.

Ссылка, которую я имѣю привести сейчасъ, какъ мнѣ кажется, внѣ всякаго сомнѣнія указываетъ, что Ю. Либихъ имѣетъ отчетливое представленіе объ осмотическомъ давленіи, хотя слово это имъ и не было произнесено.

Вотъ что мы читаемъ въ 31-мъ письмѣ [2]):

„Кромѣ химическихъ, поваренная соль еще имѣетъ одно физическое свойство, придающее ей особенное значеніе въ отношеніи жизненныхъ процессовъ, ибо прочія соли, имѣющія то же самое свойство, не употребляются ни человѣкомъ, ни животными".

„Помощью весьма простого прибора весьма легко обнаружить это въ высшей степени занимательное свойство".

„Если, напр., закрыть одно отверстіе стеклянной трубки, длиною отъ 4 до 6 дюйм. и діаметромъ около $^1/_4$ дюйма, перевязавъ его размоченною въ водѣ перепонкою (кишки, мочевого пузыря и т. п.) и если потомъ въ эту трубку до половины высоты налить колодезной воды и поставить въ стаканъ съ такою же водою, такъ чтобы уровень воды въ трубкѣ и въ стаканѣ былъ совершенно одинаковый, то въ высотѣ обѣихъ жидкостей по истеченіи, даже многихъ дней, не замѣчается никакой перемѣны".

„Если же къ водѣ въ трубочкѣ съ пузыремъ прибавить нѣсколько крупинокъ соли, то послѣ нѣсколькихъ минутъ вода въ ней начинаетъ повышаться".

„А когда мы къ водѣ въ стаканѣ также прибавимъ соли и именно столько, чтобы содержаніе ея равнялось содержанію въ трубкѣ, то въ уровнѣ воды въ стаканѣ и трубкѣ опять не замѣчается никакой разницы. Но, если мы къ водѣ въ стаканѣ прибавимъ относительно больше соли, нежели въ трубкѣ, то представляется совершенно обратный случай: вода въ трубкѣ понижается, а въ стаканѣ подымается".

„Изъ этого видно, что чистая вода переходитъ къ солесо-

---

[1]) О. Д. Хвольсонъ. Курсъ физики, т. I, 2-е изд. *(1900)*; стр. 528—530.

[2]) Письма о химіи Юстуса Либиха. Пер. П. Алексѣева съ 4-го нѣмецк. изд. СПБ. *1861*, т. I, стр. 104—105.

держащей, а вода съ мéньшимъ содержаніемъ соли къ водѣ съ бóльшимъ содержаніемъ, какъ будто она внѣшнимъ давленіемъ, противно закону тяжести, прогоняется сквозь перепонку".

„Вслѣдствіе одного прибавленія поваренной соли къ водѣ трубка съ пузыремъ получаетъ свойство насоса, она всасываетъ воду съ такою силою, которая иногда равняется столбу ртути отъ 2 до 3 дюймовъ вышиною".

Затѣмъ, приведя опыты съ кровью дефибринированною и съ кровью свернувшеюся, Ю. Либихъ говоритъ:

„Способность перепонки пропускать воду на ту сторону, гдѣ находится соль, зависитъ, слѣдовательно, отъ послѣдней; если жидкости на обѣихъ сторонахъ содержатъ одинаковое количество соли, то не происходитъ никакого переливанія; жидкость всегда переливается на ту сторону, гдѣ находится больше соли, и тѣмъ скорѣе, чѣмъ больше разница между содержаніемъ соли въ обѣихъ жидкостяхъ".

Отмѣтивъ далѣе важное значеніе кислотности желудочнаго сока и щелочности крови, Ю. Либихъ продолжаетъ (стр. 106):

„Теперь не трудно понять, въ чемъ состоитъ дѣйствіе, производимое въ организмѣ водою съ различнымъ содержаніемъ соли".

„Такимъ образомъ, если на тощакъ, соблюдая промежутки времени въ 10 минутъ, выпить по стакану обыкновенной колодезной воды, содержащей меньше соли, нежели кровь, то уже послѣ второго стакана (считая по 4 унціи) выдѣляется нѣкоторое количество окрашенной мочи, которой объемъ весьма близко подходитъ къ объему перваго выпитаго стакана воды, и если такимъ образомъ выпить 20 стакановъ, то происходитъ 19 мочеиспусканій, изъ которыхъ послѣднее почти безцвѣтно, а соли въ мочѣ этого испусканія содержится лишь не многимъ больше, нежели въ колодезной водѣ".

„Если повторить тотъ же опытъ съ колодезною водою, прибавивъ къ ней немного поваренной соли, приблизительно столько, сколько содержится въ крови ($^3/_4$—1%), то не обнаруживается никакого измѣненія въ сравненіи съ обыкновеннымъ мочеиспусканіемъ; почти невозможно выпить больше трехъ стакановъ этой воды, какое-то чувство переполненности, давленія и тяжести в ъ ж е л у д к ѣ [1]) показываетъ, что вода съ подобнымъ крови со-

[1]) Слова въ ж е л у д к ѣ и с о л и почему-то въ русскомъ переводѣ выпущены; вставляю изъ нѣмецк. подлинника — Chemische Briefe v. J. v. Liebig, 3-te Auflage, *1859*. B. II. S. 127.

держанiемъ соли требуетъ гораздо больше времени для всасыванiя въ кровяные сосуды".

„Если, наконецъ, выпить соленой воды, въ которой содержанiе соли больше, нежели въ водѣ, то происходитъ явленiе совершенно противное всасыванiю, а именно является поносъ".

Это говорилось въ 40-хъ годахъ прошлаго столѣтiя [1]), и хотя здѣсь мы не находимъ истолкованiя сущности явленiя, но само явленiе описано ясно и точно.

Общеизвѣстнымъ является опытъ проф. Гамбургера съ лошадью, когда онъ ей инъецировалъ 7 литровъ раствора сѣрнокислаго натрiя [2]) (къ сожалѣнiю, концентрацiя не указана). Уже во время инъекцiи лошадь начала усиленно отдѣлять мочу, а затѣмъ и жидкiй калъ. Также усиленно шло отдѣленiе слюны и слезъ.

Изслѣдуя кровяную сыворотку и идя путемъ строго логическихъ заключенiй, Гамбургеръ приходитъ въ концѣ концовъ къ слѣдующему весьма важному выводу:

„Aus diesen Daten ist man berechtigt zu schliessen, dass das Gefässsystem die Eigenschaft besitzt, trotz erheblicher Veränderungen in der Zusammensetzung des Blutes, den osmotischen Druck des Plasmas konstant zu halten".

Но чтобы можно было такъ опредѣленно высказаться, потребовалось болѣе 50 лѣтъ работы теоретической мысли и опытнаго изслѣдованiя.

Харьковъ.
Декабрь 1914 г.

Изъ химической лабораторiи Горнаго Института Императрицы Екатерины II.

Сплавы ртути съ таллiемъ.

П. Павловича.

Сплавы ртути съ таллiемъ были изслѣдованы по методу плавкости впервые въ 1901 г. Н. С. Курнаковымъ и Н. А. Пушинымъ [3]). Съ того времени мы далеко шагнули впередъ въ области

---

[1]) Первое изд. Chemische Breiefe помѣчено iюлемъ *1844*.

[2]) Osmotischer Druck u. Jonenlehre in ihrer Bedeut. f. d. Phys. u. d. Pathol. d. Blutls, Berlin. *1912*. S. 35.

[3]) Ж. Р. Х. О., **33**, 586, *1901*; Zeit. anorg. Chem., **30**, 106.

изслѣдованія металлическихъ сплавовъ. Съ одной стороны, усовершенствованы прежніе методы изслѣдованія, напримѣръ, методъ плавкости, благодаря регистрирующему пирометру Н. С. Курнакова [1]); съ другой стороны, разработаны новые методы: методъ электропроводности [2]), твердости и давленія истеченія [3]), методъ электродвижущихъ силъ [4]) и др. Поэтому многое, что раньше могло ускользнуть отъ наблюдателя, теперь легко можетъ быть изслѣдовано. Затѣмъ, со времени появленія указаннаго изслѣдованія надъ сплавами ртути съ талліемъ появились изслѣдованія надъ сплавами таллія съ другими тяжелыми металлами изъ того же ряда періодической системы — свинцомъ и висмутомъ. Эти изслѣдованія впервые обнаружили существованіе на діаграммахъ плавкости такъ называемыхъ ирраціональныхъ дистектическихъ (максимальныхъ) точекъ, т. е. точекъ, не отвѣчающихъ кратному отношенію атомныхъ концентрацій. На основаніи этихъ изслѣдованій Н. С. Курнаковъ и Н. А. Пушинъ высказали предположеніе [6]), что найденная ими раньше при 33,3% ат. Tl дистектическая точка въ сплавахъ ртути съ таллiемъ тоже, вѣроятно, относится къ категоріи ирраціональныхъ дистектическихъ точекъ.

Кромѣ того, послѣ изслѣдованія Н. С. Курнакова и Н. А. Пушина сист. Hg—Tl появилось изслѣдованіе A. Sucheni [7]) надъ потенціаломъ этой системы, причемъ это изслѣдованіе въ нѣкоторыхъ пунктахъ противорѣчило первому.

Для выясненія создавшихся такимъ образомъ вопросовъ и было опять предпринято изслѣдованіе сплавовъ ртути съ таллiемъ.

Прежде всего была изслѣдована для всей сист. Hg—Tl діа-

---

[1]) Ж. Р. Х. О., **36**, 841, *1904*; Zeit. anorg. Chem., **42**, 184.

[2]) Н. С. Курнаковъ и С. Ф. Жемчужный. Ж. Р. Х. О., **39**, 211, *1907*; Zeit. anorg. Chem., **54**, 149, *1907*. W. Guertler. Zeit. anorg. Chem., **51**, 397, *1906* и **54**, 58, *1907*. Н. И. Степановъ. „Объ электропроводности металлическихъ сплавовъ“. С.-П., *1911*.

[3]) Н. С. Курнаковъ и С. Ф. Жемчужный. Ж. Р. Х. О., **45**, 1004, *1913*; Jahrbuch. d. Radioktivität u. Elektronik, **11**, 1, *1914*.

[4]) Н. А. Пушинъ. „Потенціалъ и природа металлическихъ сплавовъ“. С.-П., *1906*.

[5]) Н. С. Курнаковъ и Н. А. Пушинъ. Ж. Р. Х. О., **38**, 1146, *1906*; Zeit. anorg. Chem., **52**, 430. Lewkonia. Zeit. anorg. Chem., **52**, 452. Н. С. Курнаковъ и С. Ф. Жемчужный. Ж. Р. Х. О., **41**, 1182, *1909*; Zeit. anorg. Chem., **64**, 149. Н. Курнаковъ, С. Жемчужный и В. Тараринъ. Ж. Р. Х. О., **45**, 300, *1913*; Zeit. anorg. Chem., **83**, 200. M. Chikashige. Zeit. anorg. Chem., **51**, 328, *1906*.

[6]) Ж. Р. Х. О., **38**, 1166, *1906*.

[7]) Zeit. Elektr., **12**, 727, *1906*.

грамма плавкости; затѣмъ—электропроводность сплавовъ отъ 0% до 40% Tl, и, наконецъ, твердость сплавовъ отъ 90% до 100% Tl.

1. Дiаграмма плавкости.

Приготовленiе сплавовъ. Сплавы ртути съ таллiемъ въ количествѣ 50—100 гр. готовились изъ чистыхъ металловъ отъ Кальбаума въ туго-плавкой стекляной пробиркѣ. Причемъ, для приготовленiя сплавовъ отъ 50% до 100% Tl сначала расплавлялся въ пробиркѣ подъ слоемъ вазелина (для предохраненiя отъ окисленiя) чистый таллiй или раньше полученный сплавъ, и къ расплавленному продукту прибавлялась ртуть. Сплавы отъ 0% до 50% Tl готовились прибавленiемъ таллiя къ ртути: отъ 0% до 25% Tl сплавленiе происходило быстро при комнатной температурѣ, а отъ 25% до 50% Tl требовалось слабое нагрѣванiе, лучше всего погруженiемъ пробирки въ горячую воду. Потери отъ окисленiя таллiя и отъ угара ртути достигали при приготовленiи сплавовъ богатыхъ таллiемъ 0,5%; для сплавовъ бѣдныхъ таллiемъ, въ частности, для сплавовъ, находящихся въ области максимума кривой плавкости (фиг. 1), потеря отъ окисленiя таллiя была меньше ошибки отъ взвѣшиванiя, которое производилось съ точностью до 0,01 гр. (при желанiи эту потерю можно было бы принять въ разсчетъ и взвѣшивать точнѣе, но это въ связи съ точностью опредѣленiя температуръ плавленiя и электропроводности оказалось лишнимъ). Всѣ способы, предложенные для анализа амальгамъ таллiя не даютъ большей точности, чѣмъ 1%. Лучшiй изъ нихъ—способъ титрованiя подкисленнаго соляной кислотой разбавленнаго раствора сѣрнокислаго таллiя марганцово-кислымъ калiемъ [1]).

Кривыя охлажденiя были изслѣдованы посредствомъ регистрирующаго пирометра Н. С. Курнакова (l. c.). Для температуръ выше 100° служила платино-родiевая термопара, съ которой температура опредѣлялась съ точностью до 1°; для температуръ ниже 100° употреблялась болѣе чувствительная при низкихъ температурахъ мѣдь-константановая термопара, съ которой точность опредѣленiя температуръ достигала 0,5°. При темп. ниже 100° приходилось работать по компенсацiонному способу, т. е. вводить въ термоэлектрическую цѣпь обратную

---

[1]) Classen. Ausgewählte Analysmetoden.

электродвижующую силу, которая компенсировала бы при—77° отклоненіе гальванометра и приводила его къ нулю. Градуировка пирометра производилась по точкамъ плавленія свинца 328°, олова 232°, льда 0°, ртути—39° и по температурѣ кипѣнія воды. Продолжительность оборота барабана со свѣточувствительной бумагой равнялась во всѣхъ опытахъ 1 часу.

Для медленнаго охлажденія сплавовъ, что очень важно для полученія правильныхъ и отчетливыхъ записей, стеклянная пробирка со сплавомъ и со вставленной внутрь на пробкѣ термопарой въ фарфоровой оболочкѣ вставлялась въ фарфоровую, при низкихъ температурахъ стеклянную, муфту. Муфта со вставленной въ нее пробиркой нагрѣвалась нѣсколько выше точки плавленія даннаго сплава (при высокихъ темп. пространство между муфтой и пробиркой заполнялось касторовымъ масломъ, которое давало возможность нагрѣть всю систему выше 300°), и въ случаѣ высокоплавящихся сплавовъ (200°—300°) муфта вставлялась еще въ предварительно нагрѣтый графитовый тигель, который закрывался азбестовымъ картономъ. Въ случаѣ болѣе низко-плавящихся сплавовъ (100°—200°) муфта съ содержимымъ охлаждалась прямо на воздухѣ. Для охлажденія предыдущихъ и всѣхъ остальныхъ сплавовъ до—77° употреблялась смѣсь твердой угольной кислоты съ эѳиромъ.

Для сплавовъ отъ 0% до 20% Tl изслѣдованы кривыя нагрѣванія.

Полученныя данныя сведены въ таблицѣ I.

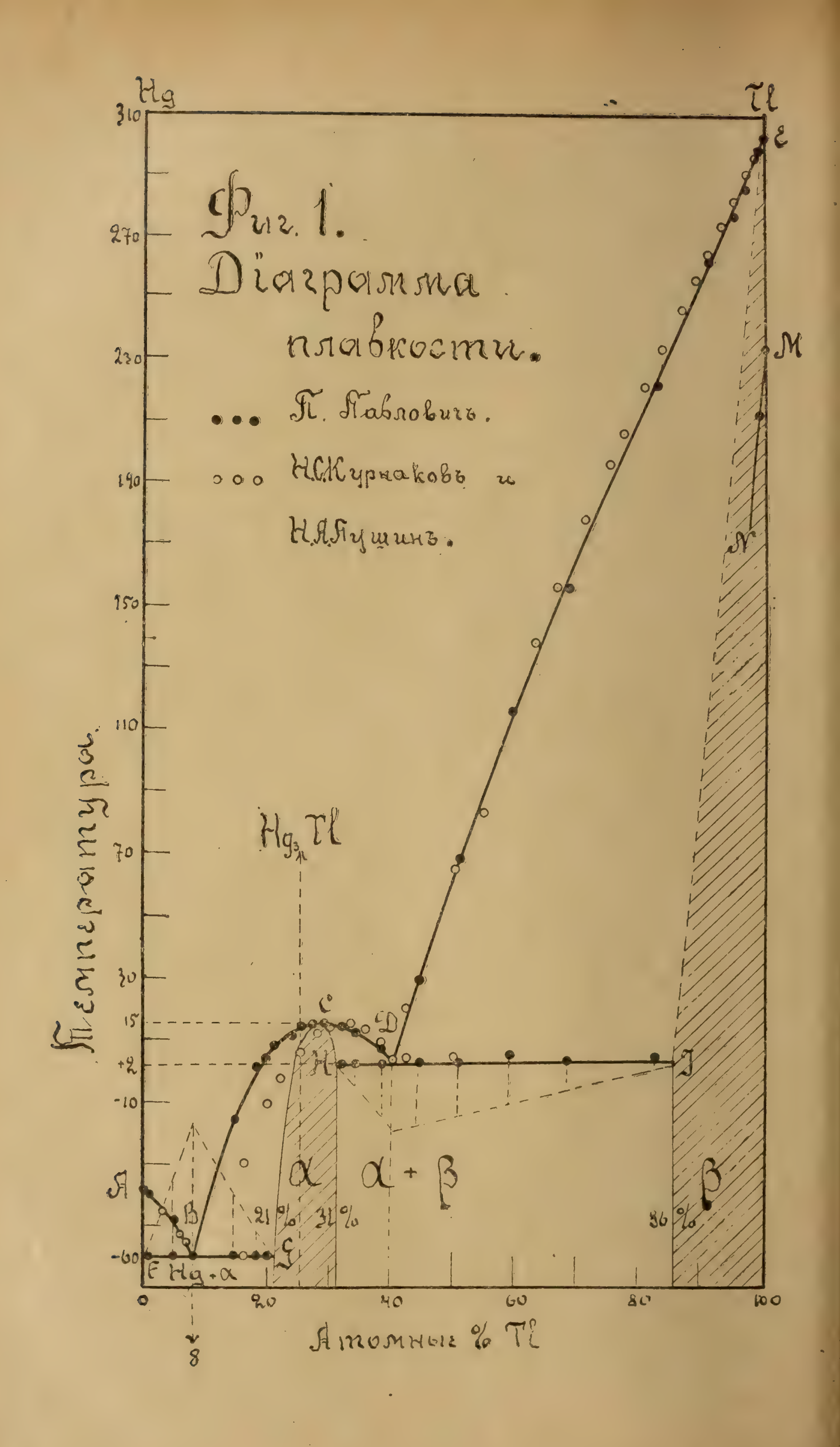
Кромѣ изслѣдованія посредствомъ регистрирующаго пирометра, для болѣе точнаго опредѣленія положенія дистектики (максимума) на діаграммѣ плавкости, было предпринято опредѣленіе температуръ начала кристаллизаціи по способу Бекмана, примѣняемому къ опредѣленію пониженія температуръ замерзанія растворовъ. Результаты, помѣщенныя въ таблицѣ II, вполнѣ согласуются съ пирометрическими данными.

Данныя таблицъ I и II представлены графически на фиг. 1.

Первая вѣтвь AB начинается отъ т. пл. ртути и идетъ къ эвтектической точкѣ B при—60° и 8% ат. Tl. По продолжительности эвтектическихъ остановокъ (методъ Таммана) и по тому, что при 0,5% ат. Tl эвтектической остановки не замѣтно, можно думать, что изъ жидкихъ сплавовъ, соотв. вѣтви AB, выдѣляется въ небольшихъ концентраціяхъ (до 0,5% ат. Tl) твердый растворъ таллія въ ртути. Этому въ сущности не противорѣчатъ кріоско-

Таблица I.

Атомные проценты Tl	ТЕМПЕРАТУРА начала кристаллизацiи.	эвтектической остановки.	превращенiя въ твердомъ состоянiи.	Продолжительность эвтектическихъ остановокъ въ секундахъ.	Примѣчанiя.
0	— 39	—	—	—	
0,5	—	—	—	—	
1,0	— 40	— 60	—	20	
4,9	— 48	— 60	—	240	
8,0	— 60	— 60	—	420	Эвтектика *B*.
14,6	— 16	— 60	—	200	
18,1	+ 1	— 60	—	80	
19,9	4	— 60	—	20	
21,0	8	—	—	—	
23,5	11	—	—	—	
25,0	14	—	—	—	
28,8	15	—	—	—	} Дистектика *C*.
29,1	15	—	—	—	
31,7	14	2	—	20	
32,8	13,5	2	—	50	
33,8	12	2	—	70	
38,0	7	2	—	170	
39,2	6	2	—	190	< Эвтектика *D*.
44,2	29	2	—	200	
50,7	68	2	—	170	
58,9	116	5	—	130	
68,4	155	3	—	80	
82,8	221	4	—	20	
90,8	261	—	—	—	
95,0	276	—	—	—	
97,0	285	—	—	—	
99,0	297	—	212	—	
100,0	301	—	234	—	



Фиг. 1.
Діаграмма
плавкости.
●●● П. Павловичъ.
○○○ Н.С.Курнаковъ и
Н.А.Пушинъ.
Hg
Tl
Температура.
Атомные % Tl
Hg_3Tl
Hg+α
α
α+β
β
21%
31%
36%
310
270
230
190
150
110
70
30
15
+2
-10
-60
0
20
40
60
80
100
8

пическiя изслѣдованiя Таммана [1], который нашелъ, что атомное пониженiе температуръ замерзанiя амальгамъ таллiя въ границахъ отъ 0% до 0,5% Tl близко къ нормальному 425 [2]. Но въ виду незначительности концентрацiи выдѣляющагося на вѣтви *AB* твердаго раствора, я не даю ему особаго названiя, и на чертежахъ и въ дальнѣйшемъ изложенiи говорю просто о выдѣленiи на вѣтви *AB* ртути.

Т а б л и ц а II.

Атомные проценты Tl	Температура начала кристаллизацiи.	Атомные проценты Tl	Температура начала кристаллизацiи.
25,8	13,5	32,4	13,9
27,6	14,6	33,0	13,5
28,7	14,8	33,7	12,9
29,7	14,8	34,7	12,0
30,7	14,6	35,6	11,0
31,6	14,3	36,5	9,8

Вторая вѣтвь *BCD* (8% ат. — 40% ат. Tl), образуя плоскiй максимумъ *C* при 28,7%—29,7% ат. Tl съ т. пл. 14,8°, спускается ко второй эвтектической точкѣ *D* при 2° и 40% ат. Tl. Эта вѣтвь характеризуется выдѣленiемъ α-твердаго раствора, концентрацiя котораго измѣняется въ предѣлахъ отъ 21% до 31% ат. Tl. Этотъ α-твердый растворъ отдѣленъ эвтектическими разрывами сплошности отъ ртути, съ одной стороны, и отъ α-твердаго раствора (31%—86% ат. Tl), съ другой.

Наконецъ, вѣтвь *DE* (40%—100% ат. Tl) характеризуется кристаллизацiей β-твердаго раствора ртути въ таллiѣ, предѣльная концентрацiя котораго, найденная по продолжительности эвтектическихъ остановокъ (методъ Таммана) равно прибл. 86% ат. Tl.

Образованiя β-твердаго раствора сильно понижаетъ точку *M* полиморфнаго превращенiя таллiя; вмѣстѣ съ этимъ быстро уменьшается интенсивность остановокъ, которыя начиная съ 3% Hg дѣлаются незамѣтными. Линiя *MN* представляетъ нижнюю границу

---

[1]) Zeit. phys. Chem., **3**, 441, *1889*.

[2]) Числа атомнаго пониженiя у Таммана колеблются отъ 60 до 460.

существованія β-твердаго раствора, распадающагося съ выдѣленіемъ модификаціи таллія, устойчивой ниже 234°.

Линіи *FG* и *HJ* отвѣчаютъ выдѣленію эвтектики: первая при—60° отъ 0,5% до 21% ат. Tl, вторая при 2° отъ 31% до 86% ат. Tl.

Пунктирныя линіи ⊥ къ *FG* и *HJ* означаютъ продолжительность соотвѣтствующихъ эвтектическихъ остановокъ (1 мм. отвѣчаетъ 10 сек.): на линіи FG — при 90 гр. сплава, на линіи HJ—при 60 гр.

Какъ видно изъ діаграммы плавкости, данныя Н. С. Курнакова и Н. А. Пушина, исключая вѣтвь *BCD*, довольно хорошо совпадаютъ съ моими данными.

Интереснѣе всего на діаграммѣ плавкости—это твердая фаза перемѣннаго состава — α съ плоскимъ максимумомъ *C*, атомныя концентраціи котораго не выражаются простымъ кратнымъ отношеніемъ.

Прежде всего существованіе подобной твердой фазы, отдѣленной эвтектическими разрывами сплошности отъ сосѣднихъ фазъ, можно объяснить, если принять, что ртуть и таллій, какъ компоненты, кристаллизующіеся въ разныхъ системахъ [1]), даютъ два ряда изодиморфныхъ твердыхъ растворовъ; притомъ, одинъ рядъ твердыхъ растворовъ терпитъ въ своей устойчивой области разрывъ по типу V Розебума [2]); кромѣ того, разрывъ между изодиморфными твердыми растворами тоже происходитъ по типу V [3]). При этихъ условіяхъ получимъ діаграмму плавкости, подобную фиг. 1, и тогда α—фаза сист. Hg—Tl будетъ представлять простой твердый растворъ таллія въ ртути.

Затѣмъ діаграмму плавкости сист. Hg—Tl можно объяснить, если принять, что ртуть и таллій образуютъ какое-нибудь диссоціированное химическое соединеніе,—вѣроятнѣе,—Hg_3—Tl.

Разъ соединеніе диссоціировано, то, легко показать на основаніи теоріи термодинамическаго потенціала [4]), что максимумъ,

---

[1]) Ртуть, какъ извѣстно, кристаллизуется въ правильной сист.; таллій въ своей модификаціи устойчивой ниже 234° — въ гексагональной системѣ (см. Н. С. Курнаковъ и Н. А. Пушинъ. Ж. Р. Х. О., **38**, 114, *1906*; Zeit. anorg. Chem.. **52**, 430, *1907*), кристаллич. сист. модификаціи устойчивой выше 234° неизвѣстна.

[2]) Н. М. Витторфъ. „Теорія сплавовъ". Спб. *1909*, стр. 107—109.

[3]) Ib., стр. 110—114.

[4]) Ib., стр. 119, 125 и 139.

отвѣчающiй на кривой плавкости рацiональному отношенiю атомныхъ концентрацiй, смѣщается съ соотвѣтствующей ординаты и смѣщается очевидно, тѣмъ больше, чѣмъ больше степень диссоцiацiи даннаго соединенiя.

Поэтому, α-фаза можетъ также представлять твердый растворъ, съ одной стороны, ртути въ предполагаемомъ диссоцiированномъ соединенiи, Hg_3Tl, съ другой, — таллiя въ этомъ соединенiи, и дiаграмма плавкости сист. Hg—Tl можетъ быть, поэтому, отнесена къ VI типу классификацiи Н. М. Витторфа [1]).

Чтобы рѣшить вопросъ, къ какому типу отнести дiаграмму плавкости сист. Hg—Tl: къ комбинацiи ли двухъ V-хъ типовъ Розебума (одного V-го типа, происходящаго, благодаря разрыву сплошности изоморфныхъ твердыхъ растворовъ; другого, происходящаго, благодаря разрыву между двумя рядами изодиморфныхъ растворовъ) или къ VI типу Н. М. Витторфа, иначе говоря, чтобы рѣшить, представляетъ ли α-фаза только твердый растворъ таллiя въ ртути, или она содержитъ также диссоцiированное химическое соединенiе Hg_3Tl, нужно было изслѣдовать какое-нибудь другое свойство сплавовъ ртути съ таллiемъ,—удобнѣе всего,—электропроводность.

Если α-фаза не содержитъ химическаго соединенiя, тогда кривая электропроводности, согласно установленнымъ соотношенiямъ между электропроводностью и природой металлическихъ сплавовъ [2]), не дастъ въ области α-фазы максимума, и будетъ вся выпуклой къ оси концентрацiй. Если же въ этой фазѣ находится диссоцiированное химическое соединенiе Hg_3Tl, то на кривой электропроводности появится максимумъ — максимумъ тоже плоскiй и тоже не отвѣчающiй простому кратному отношенiю (3 : 1) [3]).

---

[1]) Ib., стр. 125. VI-ой типъ выведенъ Н. М. Витторфомъ при условiи, что кристаллическая форма компонентовъ и химическаго соединенiя различна; но такой же типъ получится. если компоненты и химическое соединенiе изоморфны, и если твердые растворы химич. соединенiя съ обоими компонентами терпятъ разрывъ по V типу Розебума.

[2]) См. выноску 2, на стр. 30.

[3]) Н. М. Витторфъ. „Теорiя сплавовъ", стр. 398.

Нужно прибавить, что само по себѣ очевидное положенiе, высказанное Н. М. Витторфомъ о томъ, что максимумъ электропроводности, вслѣдствiе диссоцiацiи химическаго соединенiя, образующаго съ компонентами твердые растворы, смѣщается съ ординаты соединенiя и дѣлается плоскимъ, экспериментально пока не доказано. Но зато мы имѣемъ экспериментальное

2. Электропроводность.

Изслѣдованіе электропроводности производилось по способу, описанному въ статьѣ Н. С. Курнакова и А. И. Никитскаго [1]), при чемъ описанныя тамъ приспособленія для предохраненія сплавовъ рубидія съ каліемъ отъ окисленія при сплавахъ ртути съ талліемъ были излишни. Приборчикъ градуировался по извѣстному сопротивленію ртути при 0°. Поправка на расширеніе (соотв. сжатіе) приборчика не вводилась, такъ какъ было меньше возможныхъ ошибокъ опыта. Изслѣдованіе было произведено для сплавовъ отъ 0% до 40% Tl при 19°, 0° и—74°.

Для полученія темп. 19° служилъ вазелиновый термостатъ, описанный въ статьѣ Н. С. Курнакова и С. Ф. Жемчужнаго [2]).

Для полученія—74° служила смѣсь твердой угольной кислоты съ эѳиромъ. Въ послѣднемъ случаѣ для болѣе медленнаго охлажденія и для избѣжанія порчи стекляннаго приборчика, приборчикъ вставлялся на корковой пробкѣ въ желѣзную муфту. Температура, измѣряемая вставленнымъ внутрь муфты спиртовымъ термометромъ, устанавливалась черезъ полчаса, причемъ благодаря четыремъ мѣднымъ проводамъ, выходившимъ изъ муфты, температура внутри муфты была нѣсколько выше темп. ванны—77°, она равнялась—74°.

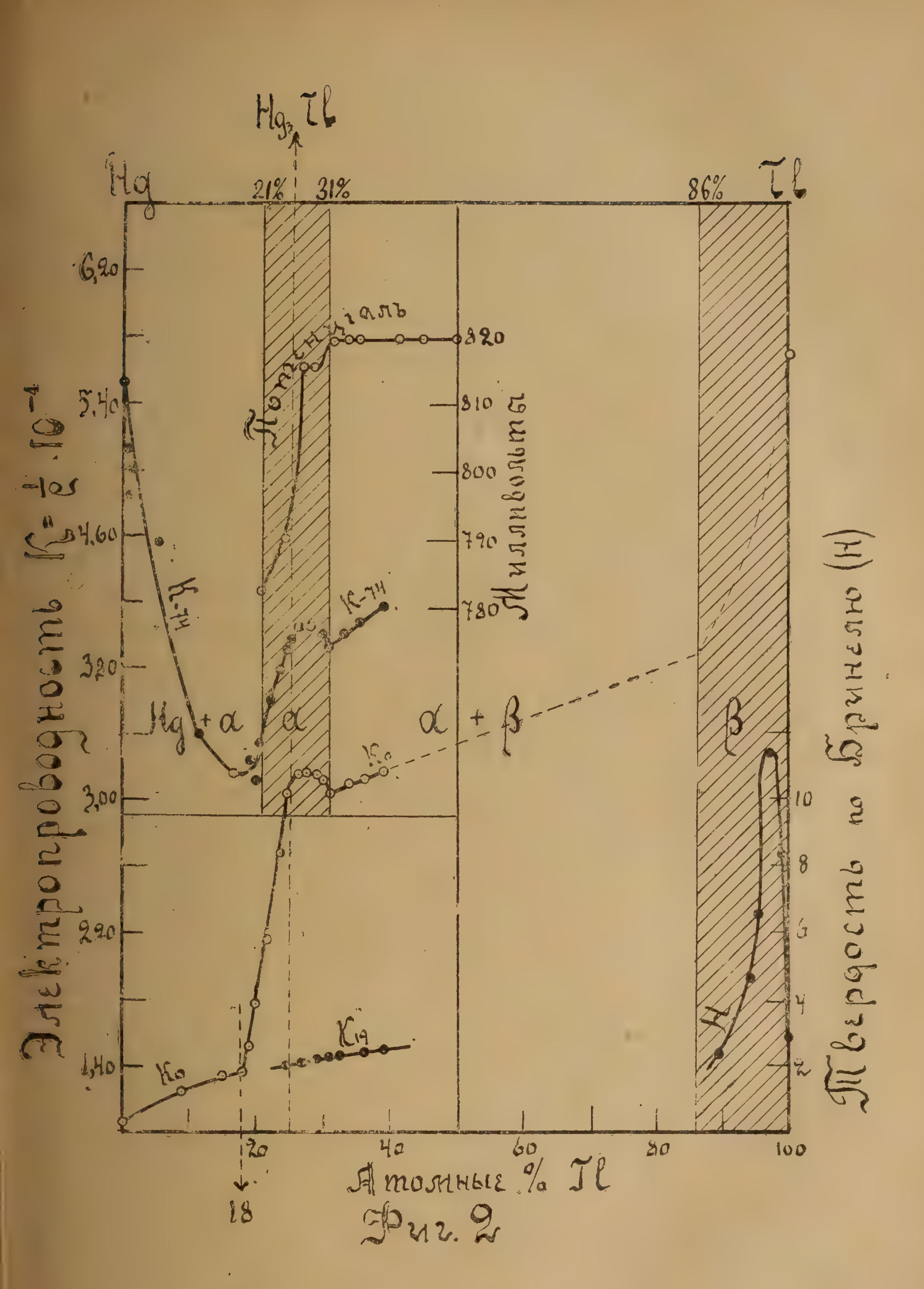
Полученныя значенія для удѣльнаго сопротивленія $\rho \cdot 10^6$, электропроводности $k = \frac{1}{\rho} \cdot 10^{-4}$ и темп. коэффиціента, вычисленнаго по формулѣ $\frac{\rho_1 - \rho}{(t_1 - t)\rho}$, помѣщены въ таблицѣ III, гдѣ первый столбецъ ат. % Tl относится къ 2, 3, 4 и 5 столбцамъ, а 6-й—къ остальнымъ. Графически данныя электропроводности представлены на фиг. 2. Какъ видно изъ фиг. 2, кривая электропроводности при — 74° (k_{-74}), начиная отъ ртути до 21% Tl, вся выпукла къ оси концетрацій, т. е. эта кривая имѣетъ такой видъ, какъ будто сплавы не только отъ 0% до 0,5% ат. Tl (относи-

---

доказательство смѣщенія, вслѣдствіе диссоціаціи, максимальныхъ точекъ на кривыхъ внутренняго тренія въ работахъ Н. С. Курнакова и Н. Н. Ефремова (Ж. Р. Х. О., **45**, 329, *1913*), Н. И. Подкопаева (Ж. Р. Х. О., **44**, 481, 1005, *1912*) и др. Очевидно, аналогично должны смѣщаться, вслѣдствіе диссоціаціи, характерныя точки и на другихъ кривыхъ свойствъ.

[1]) Ж. Р. Х. О, **46**. 360, *1914*.

[2]) Ж. Р. Х. О., **41**, 1182, *1909*; Zeit. anorg. Chem., **64**, 149, *1909*.



Hg_3Tl
Hg
21%
31%
86%
Tl
Потенцiалъ
Милливольты
Электропроводность $K = \frac{1}{\varrho} \cdot 10^{-4}$
Твердость по Бринелю (H)
K-74
Hg + α
α
α + β
β
K₀
K₁₄
H
Атомные % Tl
18

Фиг. 2

тельно этихъ сплавовъ, какъ я указывалъ выше, можно еще думать, что они представляютъ твердые растворы), но и отъ 0,5% до 21% ат. Tl представляютъ твердые растворы [1]), а не механическую смѣсь, что противорѣчитъ діаграммѣ плавкости. Такое противорѣчіе можно объяснить тѣмъ, что сплавы отъ 0% до 21% Tl, вслѣдствіе сравнительно быстраго охлажденія, были въ закаленномъ (неустойчивомъ) состояніи, и, значитъ, степень дисперсности въ нихъ была больше и согласно съ этимъ электропроводность меньше, чѣмъ слѣдуетъ [2]). Полученіе же сплавовъ въ отожженномъ состояніи (устойчивомъ) стоило бы дорого, и отъ этого пришлось отказаться. Нужно притомъ замѣтить, что числа электропроводности при — 74° для однихъ и тѣхъ же сплавовъ отъ 0% до 21% ат. Tl, также и для чистой ртути, разнились довольно значительно другъ отъ друга: для сплавовъ иногда на 4%, для чистой ртути даже на 10%; въ то время, какъ для остальныхъ сплавовъ и для тѣхъ же сплавовъ при 0° и 19° колебанія электропроводности обыкновенно не превышали 0,5%.

Вліяніе отжига на электропроводность сплавовъ особенно ясно видно изъ работы Броніевскаго надъ сплавами Al съ Cu и Al съ Ag [3]). Для закаленныхъ сплавовъ онъ получилъ кривыя электроводности, выпуклыя къ оси концентрацій, т. е. такія, какъ для твердыхъ растворовъ; для отожженныхъ—прямыя линіи, характерныя для механическихъ смѣсей [4]).

Въ области α-фазы кривая электропроводности, начиная отъ 21% ат. Tl, быстро поднимается вверхъ, образуетъ при 26%—28% ат. Tl плоскій максимумъ, затѣмъ спускается внизъ къ 31% ат. Tl, и дальше до 39% ат. Tl электропроводность, соотвѣтственно механической смѣси $\alpha + \beta$, измѣняется по прямой линіи. Плоскій максимумъ на кривой электропроводности, близкій къ ординатѣ химическаго соединенія Hg_3Tl (25% ат. Tl), указываетъ, очевидно (см. выше) на существованіе въ α-фазѣ диссоціированнаго соединенія Hg_3 Tl, образующаго съ компонентами твердые растворы (отъ 21% до 31% ат. Tl).

---

[1]) См. выноску 2, на стр. 30.

[2]) П. П. фонъ-Веймарнъ. Ж. Р. Х. О., **44**, 74, *1912*; Internat. Zeit. Metallographie, **3**, 68, *1913*.

[3]) C. R., **149**, 853, *1909* и **150**, 1754, *1910*.

[4]) О вліяніи отжига на видъ кривыхъ твердости механическихъ смѣсей, см. Н. С. Курнаковъ и С. Ф. Жемчужный. Ж. Р. Х. О., **45**, 1049, *1913*.

Таблица III.

Атомные проценты.	Удѣльное сопротивленiе $\rho \cdot 10^6$		Электропроводность $k = \frac{1}{\rho} 10^{-4}$		Атомные проценты.	Удѣльное сопротивленiе $\rho \cdot 10^6$	Электропроводность $k = \frac{1}{\rho} \cdot 10^{-4}$	Темп. коэф. сопрот. отъ 74° до 0°
Tl	ρ_0	ρ_{19}	k_0	k_{19}	Tl	ρ_{75}	K_{74}	$\alpha . 10^5$
0	94,07[1]	95,79[1]	1,063[1]	1,044[1]	0	18,8[1]	5,53[1]	—
8,8	80,65	81,83	1,240	1,222	0,59	19,5	5,13	—
15,1	74,52	75,41	1,342	1,326	0,8	20,6	4,85	—
18,1	72,99	—	1,370	—	1,52	20,0	4,99	—
18,9	65,83	72,89	1,519	1,372	5,31	21,9	4,57	—
20,2	55,65	—	1,797	—	11,4	29,4	3,40	—
21,8	46,25	—	2,162	—	16,6	31,6	3,17	—
23,4	37,5	—	2,67	—	18,9	30,9	3,24	—
24,3	32,8	70,82	3,05	1,412	19,9	32,1	3,12	—
26,3	31,8	—	3,15	—	20,5	29,9	3,34	—
26,9	31,6	69,74	3,17	1,434	22,3	27,8	3,60	—
27,6	31,6	—	3,17	—	23,4	26,5	3,78	—
29,0	31,8	69,11	3,15	1,447	24,3	25,7	3,89	373
30,3	32,1	—	3,12	—	25,2	25,3	3,95	—
31,0	32,5	68,92	3,08	1,451	26,3	24,8	4,03	371
32,7	32,7	68,45	3,06	1,461	27,9	24,8	4,03	
34,0	32,3	—	3,10	—	31,0	25,4	3,93	377
36,2	32,1	67,8	3,12	1,475	33,1	25,0	4,00	—
39,1	31,8	67,11	3,15	1,490	36,2	24,5	4,09	419
					39,1	24,1	4,15	432

Кривая электропроводности при 0° (k_0) для сплавовъ отъ 24% (прибл.) до 39% Tl имѣетъ такой же видъ, какъ при—74°, только максимумъ (26,6%—28,6% ат. Tl) еще болѣе удаленъ отъ ординаты соединенiя. Отъ 24% ат. Tl (прибл.) до 18% ат. Tl, благодаря примѣси жидкаго вещества (см. дiаграмму плавкости), электропроводность очень быстро падаетъ; при 18% ат. Tl, благодаря исчезновенiю въ этомъ сплавѣ при 0° твердаго вещества (см. дiаграмму плавкости), электропроводность мѣняетъ направленiе, и затѣмъ медленно падаетъ до чистой ртути. Неизслѣдо-

[1]) Landolt. Physikalisch-chemische Tabellen.

ванная электропроводность для сплавовъ отъ 40% до 100° Tl обозначена пунктиромъ.

Для сплавовъ отъ 24% до 40% Tl, твердыхъ при —74° и 0°, вычисленъ температурный коэффиціентъ сопротивленія. Какъ видно изъ таблицы III, температурный коэффиціентъ для α-твердыхъ растворовъ близокъ къ величинѣ температурнаго коэффиціента для чистыхъ металловъ (0,004), что указываетъ, согласно правилу Н. И. Степанова [1]), на образованіе химическаго соединенія.

Наконецъ, была опредѣлена электропроводность для жидкихъ сплавовъ при 19° съ цѣлью узнать, не существуетъ ли диссоціированное соединеніе въ жидкомъ состояніи.

Какъ показали изслѣдованія К. Борнемана, П. Мюллера и Г. фонъ-Раушенплата [2]), присутствіе химическаго соединенія въ жидкихъ сплавахъ характеризуется измѣненіемъ въ направленіи кривой электропроводности. Такъ, напримѣръ, для системы Na—Hg они нашли на кривой электропроводности максимумъ, отвѣчающій соединенію $NaHg_2$, для сист. K — Hg — переломъ кривой, отвѣчающій соединенію KHg_2.

Какъ и можно было ожидать, на кривой электропроводности для жидкихъ сплавовъ ртути съ талліемъ (на фиг. 2 показана часть этой кривой) никакого намека на присутствіе химическаго соединенія не оказалось.

3. Твердость.

Для доказательства существованія β-твердаго раствора ртути въ талліѣ, было предпринято изслѣдованіе твердости соотвѣтствующихъ сплавовъ посредствомъ шариковой пробы Бринеля. Слитки сплавовъ, употребленные для этой цѣли, вѣсили около 40 гр. Опредѣленіе производилось послѣ суточнаго отжига при 125°. Давленіе, производимое прессомъ князя Гагарина, при всѣхъ опытахъ равнялось 100 кил. Числа твердости, помѣщенныя въ таблицѣ IV и графически представленныя на фиг. 2 (H), вычислялись по формулѣ

$$H = \frac{P}{S} = \frac{P}{\frac{\pi D}{2}\left(D - \sqrt{D^2 - d^2}\right)},$$

---

[1]) Н. И. Степановъ „Объ электропроводности металлическихъ сплавовъ".

[2]) Metallurgie, 7, 396, 730, 755. *1910* и 9, 473, 505, *1912*.

гдѣ P-давленiе въ кил. на поверхность полученнаго отпечатка S, D-дiаметръ стального шарика=10 мм., α-дiаметръ отпечатка, измѣренный посредствомъ спецiальнаго микроскопа Цейсса.

Таблица IV.

Атомные проценты Tl	Твердость H по Бринелю. кил./мм.^{2}	Атомные проценты Tl	Твердость H по Бринелю кил./мм.^{2}	Примѣчанiя.
100	2,8	95,4	6,5	$P=100$ кил.
99	8,3	94,3	4,6	$D=10$ мм.
97	11,4	89,5	2,3	

Наблюдаемое при прибавленiи небольшихъ количествъ ртути къ таллiю громадное возрастанiе твердости ясно указываетъ, согласно положенiямъ, установленнымъ Н. С. Курнаковымъ и С. Ф. Жемчужнымъ [1]), на образованiе твердаго раствора.

4. Потенцiалъ.

Остается сказать объ изслѣдованiи A. Sucheni надъ потенцiаломъ сист. Hg — Tl [2]). Я приведу здѣсь нѣкоторыя экспериментальныя данныя Sucheni, и дамъ имъ свое объясненiе. Объясненiе Sucheni не соотвѣтствуетъ существующимъ взглядамъ на соотношенiе между потенцiаломъ и природой металлическихъ сплавовъ [3]), и о немъ я не буду говорить. Между тѣмъ экспериментальныя данныя Sucheni заслуживаютъ нѣкотораго вниманiя.

Прежде всего изъ опредѣленiй Sucheni потенцiала при 37° слѣдуетъ, что потенцiалъ сплавовъ отъ 43% до 100% Tl остается постояннымъ, что указываетъ какъ будто на то, что таллiй съ ртутью не образуютъ β-твердыхъ растворовъ.

Между тѣмъ существованiе послѣднихъ особенно убѣдительно доказывается громаднымъ возрастанiемъ твердости при прибавленiи небольшихъ количествъ ртути къ таллiю.

Это уже третiй примѣръ того, что образованiе твердыхъ растворовъ не оказываетъ влiянiя на потенцiалъ. Первый при-

---

[1]) См. выноску 3, на стр. 30.

[2]) loc. cit.

[3]) Н. А. Пушинъ. „Потенцiалъ и природа металлич. сплавовъ".

мѣръ—сист. Pb—Bi [1]), для которой термическимъ анализомъ установлено существованіе твердыхъ растворовъ висмута въ свинцѣ въ довольно значительной концентраціи до 35% ат. Bi, между тѣмъ методъ потенціала указываетъ на механическую смѣсь. Второй примѣръ—сист. Pb—Sn. По неопубликованному изслѣдованію, посредствомъ регистрирующаго пирометра, Н. С. Курнакова, любезно мнѣ сообщенному, свинецъ образуетъ съ оловомъ твердый растворъ въ границахъ отъ 0% до 8,3% вѣс. Sn, въ то время какъ по изслѣдованію Sackur'а, посредствомъ метода потенціала [2]), этого твердаго раствора не оказалось.

Затѣмъ Sucheni изслѣдовалъ потенціалъ сплавовъ отъ 21% до 50 Tl при 0°. Полученныя имъ данныя я ниже привожу въ таблицѣ V и графически на фиг. 2. Эти данныя такъ же, какъ данныя при 37°, опредѣлены Sucheni съ точностью до 1 — 2 милливольтъ.

Кромѣ того, Sucheni изслѣдовалъ потенціалъ при—80°, но, къ сожалѣнію, колебанія въ числахъ для однихъ и тѣхъ же сплавовъ при—80° достигали, какъ говоритъ Sucheni, 20—50 милливольтъ, т. е. величины, какъ видно изъ табл. V, паденія потенціала отъ 50% до 21% Tl, и поэтому эти числа ничего полезнаго для насъ дать не могутъ.

Между тѣмъ числа потенціала, полученныя Sucheni при 0°, рисуютъ намъ ту же картину, которую мы получили, благодаря термическому анализу и изслѣдованію электропроводности.

Таблица V.

Атомные проценты Tl	Потенціалъ противъ децинормальнаго электрода въ милливольт. при 0°.	Атомные проценты Tl	Потенціалъ противъ децинормальнаго электрода въ милливольт. при 0°.
49,66	820	32,60	819,5
45,32	820	31,81	819,5
41,68	820	28,44	816,0
36,68	820	27,03	816,0
36,08	820	24,56	790,0
33,80	820	21,22	712,0

[1]) Н. А. Пушинъ. „Потенц. и природа метал. сплавовъ", стр. 153.
[2]) Cbl., *1904*, II, 1022.

Какъ видно изъ таблицы V и фиг. 2, потенцiалъ отъ 50% до 31% ат. Tl, соотв. механической смѣси $\alpha + \beta$, остается постояннымъ; отъ 31% до 28,4% ат. Tl потенцiалъ, соотв. образованiю α-твердаго раствора, падаетъ; отъ 28,4% до 27% ат. Tl— остается постояннымъ, и затѣмъ быстро падаетъ до 21% Tl. Итакъ въ предѣлахъ α-фазы кривая потенцiала при 28,3%—27% ат. Tl ясно мѣняетъ свое направленiе. И это измѣненiе въ направленiи кривой, какъ и слѣдовало ожидать на основанiи предыдущаго, не отвѣчаетъ кратному отношенiю атомныхъ концентрацiй, и не имѣетъ вида излома, какъ это характерно для недиссоцiированнаго химическаго соединенiя.—Точка излома замѣняется изгибомъ такъ же, какъ максимальныя точки на кривыхъ плавкости и электропроводности замѣняются цѣлыми максимальными участками кривой.

Выводы.

1. Предположенiе Н. С. Курнакова и Н. А. Пушина о существованiи на дiаграммѣ плавкости сист. Hg—Tl иррацiональнаго (т. е. неотвѣчающаго кратному отношенiю атомныхъ концентрацiй) максимума, лежащаго по моимъ даннымъ при 29%—30% ат. Tl, оправдалось.

2. Максимумы на кривыхъ электропроводности (при 26%—28% ат. Tl) и изгибъ на кривой потенцiала (27%—28,4% ат. Tl) для этой системы тоже оказались иррацiональными.

3. По отсутствiю на кривыхъ свойствъ особыхъ (по Н. С. Курнакову сингулярныхъ или дальтоновскихъ) точекъ, т. е. точекъ, отвѣчающихъ кратному отношенiю атомныхъ концентрацiй, α-фаза въ сист. Hg—Tl похожа на γ-фазу оъ сист. Ti—Bi [1]).

4. Иррацiональность, или несоотвѣтствiе максимумовъ на кривыхъ плавкости и электропроводности и изгиба на кривой потенцiала кратному отношенiю атомныхъ концентрацiй, можно объяснить существованiемъ диссоцiированнаго соединенiя Hg_3Tl (25% ат. Tl) образующаго съ компонентами твердые растворы въ предѣлахъ отъ 21% до 31% ат. Tl.

5. Доказательствомъ существованiя въ α-фазѣ химическаго соединенiя можетъ служить также, согласно правилу Н. И. Сте-

---

[1]) Н. Курнаковъ. С. Жемчужный и В. Таааринъ. Ж. Р. Х. О., **38**, 899, *1906*: **45**, 300, *1913*. Н. С. Курнаковъ. Извѣстiя Императорск. Акад. Наукъ. *1914*, стр. 321.

панова, величина температурнаго коэффиціента сопротивленія для соотвѣтствующихъ сплавовъ, близкая къ такой же величинѣ для чистыхъ металловъ (0,004).

6. Въ предѣлахъ отъ 86% до 100% Tl таллій образуетъ съ ртутью β-твердый растворъ, характеризующійся громаднымъ возрастаніемъ твердости.

Въ заключеніе считаю своимъ пріятнымъ долгомъ выразить искреннюю благодарность профессору Н. С. Курнакову, по предложенію и подъ руководствомъ котораго выполнено это изслѣдованіе, а также С. Ф. Жемчужному и Н. И. Подкопаеву за полезные совѣты и практическія указанія.

Петроградъ.
20 ноября 1914 г.

Изъ технической лабораторіи Московскаго Университета.

О дѣйствіи безводнаго хлористаго алюминія и триоксиметилена на циклогексанъ.

А. М. Настюкова и Н. В. Гурина.

Какъ извѣстно, ненасыщенные углеводороды, какъ алифатическіе, такъ и циклическіе, подъ дѣйствіемъ безводнаго хлористаго алюминія даютъ разнообразные продукты конденсаціи. Одни изъ нихъ представляютъ теоретическій интересъ, имѣя отношеніе къ гипотезамъ образованія нефти, другіе имѣютъ препаративное значеніе. Такъ, нафтены и типичныя смазочныя масла были получены Энглеромъ [1]) и его учениками изъ амилена, причемъ Энглеръ полагаетъ, что нафтены являются уже продуктомъ вторичной реакціи, продуктомъ разложенія образующихся сперва ненасыщенныхъ соединеній. Аналогичная работа была сдѣлана Штейнкопфомъ и Фрейндомъ [2]), но уже исходнымъ веществомъ былъ взятъ не амиленъ, а пиненъ. Точно также были получены нафтены и смазочныя масла. Конденсирующее дѣйствіе хлори-

---

[1]) Ber., **43** [*1910*], 388.
[2]) Ibidem., **47** [*1914*], 411.

стаго алюминія на ароматическіе углеводороды изучалось Шоллемъ [1]): получался дефенилъ и другія соединенія.

Дѣйствіе бромистаго алюминія и хлористаго алюминія на предѣльные углеводороды парафиноваго ряда изучалось Густавсономъ [2]); лучше реагировалъ бромистый алюминій, но не одинъ, а при пропусканіи бромистаго водорода. Реагировали какъ высшіе углеводороды, такъ и гексанъ. Продуктъ молекулярнаго соединенія съ бромистымъ алюминіемъ разлагался водой и получались въ ничтожныхъ выходахъ углеводороды ближе неизслѣдованные. Кромѣ того, получались газообразные углеводороды.

Въ 1913 г. мы [3]) показали, что хлористый алюминій и триоксиметиленъ дѣйствуютъ на нафтены, давая твердый продуктъ реакціи, изъ котораго разложеніемъ водой можно было получить почти количественно вновь углеводороды, но уже иныхъ свойствъ, чѣмъ исходные. Гексанъ не реагировалъ. Циклогексанъ реагировалъ, но одинъ хлористый алюминій, безъ триоксиметилена, на него не дѣйствовалъ въ смыслѣ образованія молекулярнаго соединенія. Отсюда уже ясно было отличіе нашей реакціи отъ реакціи Густавсона. Мы показали далѣе, что въ результатѣ реакціи всегда получаются циклическіе ненасыщенные углеводороды, дающіе формолитъ. Изъ фракціи керосина 200°—250° послѣ двукратной обработки были получены углеводороды съ формолитовымъ числомъ 64. Циклогексанъ и метилциклогексанъ, съ формалиномъ, какъ извѣстно, не реагирующіе, давали смѣсь углеводородовъ уже способныхъ къ формолитовой реакціи. Такимъ образомъ, впервые нами были превращены при дѣйствіи хлористаго алюминія и триоксиметилена нафтены въ углеводороды циклическіе ненасыщенные и, слѣдовательно, думаемъ, наряду съ предположеніемъ Энглера о вторичномъ образованіи нафтеновъ въ его реакціи одинаково возможно и обратное предположеніе о вторичномъ образованіи ненасыщенныхъ углеводородовъ изъ первично образовавшихся изъ амилена нафтеновъ. Наша реакція велась при нагрѣваніи на водяной банѣ съ обратнымъ холодильникомъ въ теченіе многихъ часовъ. Реакція могла быть доведена до конца, т. е. все количество реагирующаго углеводорода превращено въ твердое молекулярное соединеніе съ хлористымъ алюминіемъ [4]).

---

[1]) Mon., **33** [*1912*].

[2]) Ж. Р. Х. О., **13** [*1881*], 149; **16** [*1884*], 214.

[3]) Труды Бак. Отд. Имп. Русск. Техн. Общ., *1913*.

[4]) Подробно см. „Труды“.

Вскорѣ затѣмъ мы нашли, что американскій керосинъ также нацѣло реагировалъ съ хлористымъ алюминіемъ и триоксиметиленомъ, какъ и русскій керосинъ, а петролейный эфиръ и лигроинъ не реагировали. Въ виду этого мы испытали нашу реакцію на пентанъ, гептанъ и октанъ. Оказалось, что пентанъ подобно гексану не реагировалъ, а гептанъ и октанъ реагировали и регенерированные углеводороды давали формолитовую реакцію, т. е. заключали циклическіе ненасыщенные углеводороды. Такимъ образомъ, можно думать, что здѣсь вначалѣ отнимался водородъ, замыкалось кольцо, а дальше реакція шла, какъ съ нафтенами, и получались ненасыщенные циклическіе углеводороды.

Послѣ этого мы перешли къ болѣе подробному изученію реакціи съ циклогексаномъ, что и составляетъ предметъ настоящей статьи.

На 300 гр. циклогексана, нагрѣвавшагося на водяной банѣ въ колбѣ съ обратнымъ холодильникомъ, было взято 225 гр. триоксиметилена и 225 гр. безводнаго хлористаго алюминія, который вносился постепенно. Нагрѣваніе продолжалось 16 часовъ. Послѣ разложенія твердаго продукта реакціи водной щелочью, извлеченія эѳиромъ, сушки и отгонки эфира, было получено 168 гр. регенерированныхъ углеводородовъ съ формолитовымъ числомъ 76. Около 100 гр. этихъ углеводородовъ перегонялось съ дефлегматоромъ, причемъ получились такія фракціи:

1.	отъ	57° до 72°	. . . . . .	7	гр.
2.	„	72° — 82°	. . . . . .	13	„
3.	„	82° — 92°	. . . . . .	1	„
4.	„	92° — 102°	. . . . . .	0,4	„
5.	„	102° — 192°	. . . . . .	3	„
6.	„	192° — 201°	. . . . . .	5	„
7.	„	201° — 212°	. . . . . .	11,5	„
8.	„	212° — 222°	. . . . . .	15	„

Въ колбѣ оставался пекъ (I).

Фракціи 1, 2, 3 и 4-ая, всего 21,5 гр., съ формалиномъ не реагировали и состояли, такимъ образомъ, преимущественно изъ регенерированнаго циклогексана, по всей вѣроятности. Фракціи 5-ая и до 8-ой, всего 34,5 гр. вновь дважды фракціонировались съ дефлегматоромъ надъ металлическимъ натріемъ. Послѣ первой перегонки было получено 7 фракцій, начиная отъ 80° и до 275°.

Въ седьмой фракціи, отъ 245° до 275°, выпали кристаллы въ очень небольшомъ количествѣ. Они были собраны и очищены возгонкой. Т. пл. 164°.

Анализъ: вещ. 0,0433 гр.; CO_2 0,1418 гр.; H_2O 0,0412 гр.

Отсюда: C — 89,31%; H — 10,57%;

Вычислено для гексаметилбензола: C — 88,88%; H — 11,11%.

Можно думать, что кристаллы представляли изъ себя гексаметилбензолъ.

Послѣ вторичной перегонки вышеупомянутыхъ 7 фракцій въ предѣлахъ 5° — 10° было получено:

1.	Отъ 60° до 70°	0,110 гр.	*Циклогексанъ.*
2.	„ 70° — 80°	0,173 „	
3.	„ 85° — 90°	0,140 „	
4.	„ 130° — 135°	0,420 „	
5.	„ 170° — 175°	0,641 „	
6.	„ 190° — 195°	0,586 „	
7.	„ 200° — 205°	1,243 „	*1-ый продуктъ конденсаціи.*
8.	„ 205° — 210°	1,163 „	
9.	„ 210° — 215°	3,000 „	
10.	„ 215° — 220°	5,130 „	
11.	„ 220° — 225°	1,630 „	
12.	„ 225° — 230°	1,016 „	
13.	„ 230° — 235°	0,030 „	
14.	„ 235° — 240°	0,125 „	
15.	„ 240° — 243°	0,685 „	
16.	„ 255°	0,505 „	
17.	„ 260°	0,400 „	
18.	„ 275° — 280°	0,712 „	
19.	„ 280° — 305°	1,770 „	

Фракція 10-ая, какъ главная, трижды перегонялась еще надъ металлическимъ натріемъ и показывала постоянную температуру кипѣнія 212° — 215°; всего ея получено было 3 гр. Послѣ этого она была анализирована.

I. Навѣска: 0,2200 гр.; CO_2 0,6965 гр.; H_2O 0,2582 гр.;

C — 86,34%; H — 13,04%.

II. „ 0,2153 гр.; CO_2 0,6772 гр.; H_2O 0,2522 гр.;

C — 85,79%; H — 13,02%.

III. " 0,2081 гр.; CO_2 0,6539 гр.; H_2O 0,2400 гр.;
C — 85,69%; H — 12,82%.

IV. " 0,1597 гр.; CO_2 0,5000 гр.; H_2O 0,1842 гр.;
C — 85,44%; H — 12,81%.

V. " 0,2255 гр.; CO_2 0,7097 гр.; H_2O 0,2643 гр.;
C — 85,83%; H — 13,02%.

VI. " 0,2093 гр.; CO_2 0,6605 гр., H_2O 0,2449 гр.;
C — 86,07%; H — 13,00%.

VII. " 0,2162 гр.; CO_2 0,6803 гр.; H_2O 0,2565 гр.;
C — 85,82%; H — 13,19%.

VIII. " 0,2070 гр.; CO_2 0,6525 гр.; H_2O 0,2454 гр.;
C — 85,93%; H — 13,20%.

IX. " 0,1947 гр.; CO_2 0,6105 гр.; H_2O 0,2280 гр.;
C — 85,50%; H — 13,05%.

X. " 0,2022 гр.; CO_2 0,6372 гр.; H_2O 0,2359 гр.;
C — 85,95%; H — 12,96%.

Въ среднемъ изъ 10 анализовъ имѣемъ: C — 85,93% и H — 12,99%.

Такимъ образомъ, вещество заключаетъ въ себѣ около 1% кислорода въ видѣ примѣси, отъ которой мы не могли, къ сожалѣнію, освободить нашъ углеводородъ ни продолжительнымъ кипяченіемъ съ металлическимъ натріемъ, ни обработкой соляной кислотой, какъ это дѣлалъ Энглеръ, въ предположеніи, что недостача до 100% объясняется присутствіемъ алюминія, ни обработкой, очень продолжительной и многократной, крѣпкой сѣрной кислотой, ни окисленіемъ хромовой кислотой, ни обработкой щелочнымъ растворомъ іодистой ртути съ іодистымъ каліемъ, въ предположеніи, что углеводородъ заключаетъ въ себѣ примѣсь триоксиметилена, вышеприведенные анализы и относятся именно къ углеводороду, очищавшемуся этими различными способами. Какъ видимъ, если откинуть первый анализъ, разница между остальными анализами въ предѣлахъ допустимой ошибки.—Небольшое содержаніе кислорода, въ связи съ точкой кипѣнія, указываетъ, что мы не имѣемъ кислороднаго соединенія, какъ таковаго, а что кислородъ является именно примѣсью.

Какъ-бы ни было, мы, благодаря этому, не могли сдѣлать категорическаго заключенія о строеніи полученнаго углеводорода и не опредѣляли его молекулярнаго вѣса. Съ формалиномъ и крѣпкой сѣрной кислотой углеводородъ совершенно не реагируетъ (формолитовая реакція Настюкова), также какъ и

остальныя вышеуказанныя фракціи.—Показатель лучепреломленія и удѣльный вѣсъ: $n_{21} = 1,4661$; $d^{20}/_{20} = 0,8664$. Изъ возможныхъ предположеній о строеніи углеводорода—додеканафтенъ, гидрогенезированной дифенилметанъ, дициклогексилъ и бициклическій углеводородъ типа гидрогенезированнаго нафталина—послѣднее предположеніе намъ кажется болѣе вѣроятнымъ. Противъ перваго предположенія говорятъ до нѣкоторой степени анализы, противъ третьяго то, что углеводородъ не замерзаетъ въ охладительной смѣси, противъ второго то, что намъ не удалось получить кетона.

Послѣ этого мы перешли къ изслѣдованію вышеупомянутаго пека (I). Пекъ растворялся въ эѳирѣ и растворъ осаждался спиртомъ: въ осадкѣ получился „растворимый формолитъ“ [1]), порошокъ коричневаго цвѣта, въ количествѣ 11 гр., растворимый въ цѣломъ рядѣ органическихъ растворителей. Что мы дѣйствительно получили растворимый формолитъ доказываютъ анализы:

I. Навѣска: 0,1845 гр.; CO_2 0,5608 гр.; H_2O 0,1198 гр.;

C — 82,32%; H — 7,21%.

II. „ 0,2028 гр.; CO_2 0,6112 гр.; H_2O 0,1268 гр.;

C — 82,20%; H — 6,95%.

Анализъ растворимаго формолита изъ фракціи керосина 200°—250°, полученнаго А. М. Настюковымъ и К. Л. Маляровымъ [1]), далъ такія числа:

C — 81,58%; H — 8,37%.

Анализъ [2]) нерастворимаго формолита изъ фракціи 200°—250°. Бинагазинской нефти далъ такія числа:

C — 78,99%; H — 7,39%; S — 2,67%.

тогда какъ для формолита изъ бензола (фенилформоля) было найдено А. М. Настюковымъ [3]):

C — 87,29%; H — 6,78%; S — 0,70%.

Можно думать, такимъ образомъ, на основаніи сравненія этихъ чиселъ, что въ нашемъ случаѣ формолитъ образовался изъ ненасыщенныхъ углеводородовъ той же степени ненасыщенности, какъ и у

---

[1]) См. Ж. Р. Х. О., **42** *(1910)*, 1604.
[2]) Ж. Р. Х. О., **36** *(1904)*, 891.
[3]) Ж. Р. Х. О, **35** *(1903)*, 825.

углеводородовъ фракціи нефти 200° — 250°, и наврядъ ли изъ углеводородовъ ароматическихъ.

По выдѣленіи формолита и отгонкѣ спирта и эѳира, остатокъ, вязкое масло, фракціонировался, причемъ были получены двѣ фракціи: 1-ая въ предѣлахъ температуры 268°—300° и вторая выше 300°. Первая фракція, перегнанная дважды надъ металлическимъ натріемъ, дала формолитовое число 91; вторая фракція, также перегнанная надъ металлическимъ натріемъ, перегонялась главнымъ образомъ около 380° и дала формолитовое число 134.

Анализъ ея:

Навѣска: 0,1731 гр.; CO_2 0,5598 гр.; H_2O 0,1621 гр.

C — 88,24%: H — 10,45%.

Такимъ образомъ, и здѣсь мы не могли избавиться отъ кислорода; тѣмъ не менѣе ненасыщенный хорактеръ этихъ углеводородовъ уже ясно виденъ какъ изъ формолитоваго числа, такъ и изъ данныхъ анализа.

Резюмируя, мы приходимъ къ слѣдующимъ заключеніямъ:

1. Было показано, что нафтены реагируютъ при нагрѣваніи съ безводнымъ хлористымъ алюминіемъ и триоксиметиленомъ, образуя продукты конденсаціи съ характеромъ углеводородовъ насыщенныхъ и ненасыщенныхъ, подобно тому какъ это было показано раньше для олефиновъ и терпеновъ.

2. Было показано, что въ эту реакцію вступаетъ также гептанъ и октанъ, тогда какъ пентанъ и гексанъ не реагируютъ.

3. Характеръ реакціи сложный: наряду съ дегидрогенизаціей происходитъ и конденсація и въ результатѣ послѣднихъ реакцій получается также растворимый формолитъ.

Къ вопросу объ электролизѣ стекла.

А. Сперанскаго.

Вопросъ объ электролитической проводимости стекла имѣетъ длинную исторію. Въ 1854 году Буффъ [1]) замѣтилъ, что стекло, помѣщенное меджу слоями ртути и нагрѣтое, проводитъ токъ; разсматривая стекло какъ проводникъ 2-го рода, Буффъ устроилъ гальваническій элементъ, гдѣ стекло играло роль проводника втораго рода. Онъ же замѣтилъ, что при прохожденіи тока черезъ

[1]) Buff. Lieb. Ann., **90**, 257, *1854*.

стекло въ указанныхъ выше условіяхъ сопротивленіе очень сильно возрастаетъ и приписалъ это гальванической поляризаціи.

Въ 1884 году Варбургъ [1]) изслѣдовалъ послѣднее явленіе и нашелъ, что сопротивленіе стекла, помѣщеннаго между слоями ртути при 300° при прохожденіи тока въ теченіе одного часа возрастаетъ въ 1000 разъ, такъ что объяснять это явленіе поляризацiей нельзя; онъ нашелъ также, что съ одной стороны стекло становится прекраснымъ изоляторомъ благодаря образованію непроводящаго слоя. Беря какъ анодъ вмѣсто ртути однопроцентную амальгаму натрія, Варбургъ нашелъ, во первыхъ, что образованія изолирующаго слоя не происходитъ и, во вторыхъ, что происходитъ явленіе электролиза съ тѣмъ отличіемъ отъ обычнаго, что аніонъ SiO_3'' является неподвижнымъ, а изъ металловъ, находящихся въ стеклѣ, Na, K, Ca, дѣятельное участіе въ переносѣ электричества принимаетъ лишь Na, такъ какъ анализъ амальгамы, образовавшейся у катода, показалъ отсутствіе Ca и присутствіе лишь 0,7% калія по вѣсу перешедшихъ въ ртуть металловъ. Взвѣшивая пробирку, подвергавшуюся электролизу съ амальгамой натрія какъ анодомъ, Варбургъ замѣтилъ лишь очень небольшое измѣненіе вѣса. Надо отмѣтить, что Варбургъ не обратилъ вниманія на то, что при электролизѣ стекла съ анодомъ изъ чистой ртути вѣсъ стекла увеличивается и что ртуть входитъ въ стекло. Точно также это ускользнуло отъ вниманія послѣдующихъ изслѣдователей Тегетмейра [2]) и Ле-Блана и Кершбаума [3]). Тегетмейръ нашелъ, что литій, взятый въ видѣ амальгамы, входитъ при электролизѣ въ стекло, которое дѣлается при этомъ матовымъ. Гейдвейлеръ и Копферманнъ [4]) показали, что можно вмѣсто амальгамъ металловъ брать расплавленныя соли. Они нашли, что нѣкоторые металлы, напримѣръ Ag, легко проникаютъ въ стекло, другіе же не проникаютъ совсѣмъ, напримѣръ Pt и Au. Неудобство предложеннаго Гейдвейлеромъ и Копферманномъ способа изслѣдованія заключается въ томъ, что нѣкоторые металлы изъ расплавленныхъ солей проникаютъ въ стекло и въ отсутствіе тока, какъ это позднѣе показалъ Шульце; такъ Li изъ $LiNO_3$ при 300° въ теченіе одного дня проникъ въ стекло на 1 мм.

---

[1]) Warburg. Wied. Ann., **21**, 622, *1884*.

[2]) Warburg u. Tegetmeier. Wied. Ann., **35**, 455, *1888*; Tegetmeir. Wied Ann., **41**, 18, *1890*.

[3]) Le Blanc u. Kerschbaum. Zeit. phys. Chem., **72**, 468, *1910*.

[4]) Heydweiller u. Kopfermann. Ann. der Physik., **32**, 739, *1910*.

Въ 1912 году появилась обширная работа Шульце [1]) по вопросу о томъ, какіе металлы и въ видѣ какихъ іоновъ способны при электролизѣ входить въ стекло. Въ качествѣ анода Шульце бралъ и расплавленныя соли и амальгамы и металлы въ видѣ жести и проволоки, графитъ и окиси металловъ, проводящіе токъ. Методъ изслѣдованія былъ таковъ: принимая на основаніи опытовъ Варбурга, что въ катодную жидкость переходятъ только натрій и калій, Шульце опредѣлилъ процентное содержаніе переходящаго калія; для этого онъ подвергалъ электролизу стекло съ анодомъ изъ расплавленнаго $NaNO_3$; судя по количеству прошедшаго электричества, въ стекло вошло 48 мгр. натрія; если бы изъ стекла выходилъ только натрій, то вѣсъ стекла не долженъ бы измѣниться; на опытѣ оказалось уменьшеніе вѣса на 1,6 мгр., отсюда слѣдуетъ, что въ катодную жидкость переходитъ на 100 эквивалентовъ 94,7 эквивалентовъ Na и 5,3 калія. Этотъ опытъ Шульце положилъ въ основу дальнѣйшихъ вычисленій. Взвѣшивая стекло до и послѣ электролиза, онъ узнавалъ разницу въ вѣсѣ вошедшаго металла и вышедшихъ въ катодную жидкость натрія и калія; зная эту величину и зная количество прошедшаго электричества, онъ могъ судить о томъ, какова валентность іоновъ металла, переходящаго въ стекло. Повторяя опытъ Варбурга съ анодомъ изъ ртути, онъ нашелъ, что ртуть переходитъ въ стекло въ видѣ двувалентнаго іона.

Причиной, почему ни Варбургъ, ни Ле-Бланъ не замѣтили этого перехода ртути въ стекло, оказалось то, что при прокаливаніи стекла ртуть не выдѣляется и присутствіе ея можетъ быть доказано только послѣ обработки стекла плавиковой кислотой. Причиной возрастанія сопротивленія стекла при электролизѣ съ ртутнымъ анодомъ является, по всей вѣроятности, образованіе недиссоціированной кремнекислой ртути. Такое же выростаніе сопротивленія замѣчается при проникновеніи въ стекло Cd, Pb, Bi, Sn и въ меньшей степени K, Tl, Cu и Fe. Литій же и серебро уменьшаютъ сопротивленіе стекла. Шульце производилъ свои опыты съ натровымъ тюрингенскимъ стекломъ, а также съ іенскимъ; относительно послѣдняго онъ говоритъ, что оно представляетъ лишь количественныя отличія по сравненію съ натровымъ стекломъ.

При попыткахъ устройства электрическаго пирометра мнѣ пришлось произвести опытъ электролиза стекла при такихъ условіяхъ,

[1]) Scheilze. Ann. d. Physik., **37**, 435, *1912*; **40**, 335, *1913*.

при которыхъ раньше онъ не производился, именно, я взялъ вмѣсто ртути крѣпкую сѣрную кислоту. При этомъ прежде всего оказалось, что іенское стекло, стекло *R* Грейнера, тугоплавкое стекло и свинцовое стекло ведутъ себя совершенно иначе, чѣмъ обыковенное натровое стекло: первые четыре сорта относились къ току подобно тому, какъ это наблюдалъ Варбургъ при электролизѣ натроваго стекла съ ртутнымъ анодомъ; при замыканіи былъ токъ, который постепенно падалъ почти до нуля; такъ шоттовская пробирка при 285° пропускала сначала 12 миллиамперъ, черезъ 7 часовъ тока не замѣтно; вѣсъ ея измѣнился съ 5,6014 до 5,6007 гр. Части, подвергшіяся дѣйствію тока послѣ прокаливанія становились слегка матовыми и, повидимому, стекло становилось болѣе тугоплавкимъ.

Натронное стекло давало совершенно иное; сначала и тамъ токъ ослабѣвалъ (напр. отъ 25 и до 5 миллиамп.), затѣмъ начиналъ быстро рости, давая, конечно въ зависимости отъ температуры и величины поверхности стекла, 60 — 80 миллиамп., такъ что этимъ токомъ можно было накаливать небольшую лампочку съ металлической нитью и демонстрировать большой аудиторіи проводимость стекла. Что токъ проходилъ черезъ стекло, а не черезъ образовавшіяся въ стеклѣ мелкія отверстія, видно изъ того, что при пониженіи температуры до 180° токъ исчезалъ. Если же продолжать пропускать токъ при употребленіи обыкновенныхъ пробирокъ болѣе 4-хъ часовъ, то въ стеклѣ образовывались мелкія отверстія и тогда токъ проходилъ и при низкихъ температурахъ.

При опытахъ съ натровымъ стекломъ вскорѣ послѣ начала электролиза поверхность стекла начинаетъ покрываться штрихами, иногда звѣздочками и черезъ короткое время стекло становится непрозрачнымъ. Такимъ образомъ здѣсь наблюдается тоже, что Тегетмейеръ наблюдалъ при электролизѣ съ амальгамой литія и возможно, что причина наблюдаемаго явленія лежитъ въ томъ, что водородъ и литій, замѣняющіе въ стеклѣ натрій, имѣютъ малые атомные вѣса. Разница между сѣрной кислотой и расплавленными солями литія въ томъ, что послѣднія дѣйствуютъ на стекло и безъ электролиза, сѣрная же кислота безъ тока на стекло не дѣйствуетъ, если только стекло предварительно въ теченіе часа нагрѣвалось при 280°—300° съ крѣпкой сѣрной кислотой; при этомъ предварительномъ нагрѣваніи пробирки вѣсомъ около 10 гр. теряли 1 — 2 миллиграммовъ.

То, что сѣрная кислота безъ тока не дѣйствуетъ на стекло и то, что металлы, выходя изъ стекла, даютъ сѣрнокислыя соли, которыя могутъ быть освобождены отъ сѣрной кислоты путемъ испаренія послѣдней, даетъ возможность удобнѣе изслѣдовать электролизъ стекла, чѣмъ при употребленіи въ качествѣ катодной жидкости ртути или расплавленныхъ солей, и я полагаю, что предложенный мною методъ можетъ пригодиться для изслѣдованія, въ какомъ состояніи находятся различныя составныя части стекла въ зависимости отъ его состава и обработки.

Опыты ставились такъ: изслѣдуемое стекло бралось въ видѣ пробирки, которая погружалась въ болѣе широкую пробирку, куда помѣщались ртутный терморегуляторъ и термометръ.

Въ обѣ пробирки наливалась чистая сѣрная кислота уд. в. 1,84, опускались платиновыя проволоки, впаянныя въ стеклянныя трубки. Катодъ, къ которому направлялись металлы изъ стекла, помѣщался во внутренней пробиркѣ. Чтобы пары сѣрной кислоты не проникали въ воздухъ, пробирки закрывались азбестовымъ картономъ. Температура, при которой велись опыты, 230°—320°. Источникъ постояннаго тока—батарея аккумуляторовъ 25 — 100 вольтъ. Въ цѣпь включался милліамперметръ съ шунтомъ и при нѣкоторыхъ опытахъ серебряный кулометръ. Относительно послѣдняго долженъ указать, что благодаря малой силѣ тока серебро выдѣлялось въ дендритахъ, легко отпадающихъ, и вѣроятно удобнѣе было бы пользоваться титраціоннымъ кулометромъ. Изслѣдуемая пробирка передъ опытомъ нагрѣвалась въ сѣрной кислотѣ не менѣе часа при 250°, затѣмъ взвѣшивалась и въ выше описанномъ аппаратѣ подвергалась дѣйствію тока. По окончаніи опыта содержимое пробирки переливалось въ платиновую чашку и осторожно выпаривалось и прокаливалось съ прибавленіемъ углекислаго аммонія для разрушенія кислыхъ солей. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ оказалось, что получившіяся соли окрашены въ цвѣтъ окиси желѣза. Растворяя соли и отфильтровывая осадокъ, я получилъ въ одномъ случаѣ при потерѣ пробирки въ вѣсѣ 0,0551 гр. 0,0002 гр. осадка, въ другомъ при потерѣ 0,0342 гр. 0,0004 гр. Отсюда можно заключить, что желѣзо, находящееся въ стеклѣ въ очень маломъ количествѣ, принимаетъ участіе въ электролизѣ. Прокаленныя соли переводились въ $BaSO_4$, который взвѣшивался. Я сравнилъ число эквивалентовъ сѣрнокислаго барія съ числомъ эквивалентовъ, данныхъ кулометромъ; получились близкія числа; такъ кулометръ далъ 0,001379 эквивален-

товъ $BaSO_4$ $\frac{0,1618}{116,72}=0,001386$. Эта близость указываетъ, что сѣрнокислыхъ солей, разлагающихся при нагрѣванiи, каковы соли Fe и Al, было очень мало. Присутствiя Ca въ сѣрнокислыхъ соляхъ я не могъ обнаружить.

Если считать, что процессъ электролиза стекла въ данномъ случаѣ состоитъ въ томъ, что Na и K замѣняются водородомъ, то можно опредѣлить отношенiе между числомъ эквивалентовъ Na и K принимающихъ участiе въ переносѣ электричества, если извѣстна потеря вѣса пробирки и количество прошедшаго электричества. Такъ, для пробирки, анализъ которой далъ содержанiе Na_2O — 11,08%, K_2O — 10,48%, оказалась потеря вѣса при электролизѣ 0,0342 гр., а число прошедшихъ эквивалентовъ электричества по кулометру 0,001379. Отсюда получается, что на 100 эквивалентовъ перешло Na 82,6 и K—17,4 эквивалента. Болѣе точныя опредѣленiя этого отношенiя между Na и K получены были такимъ образомъ: фильтратъ послѣ осажденiя $BaSO_4$, освобождался отъ свободной HCl, отъ Ba, выпаривался, прокаливался; получившiеся NaCl и KCl взвѣшивались и опредѣлялось титрованiемъ общее количество Cl. Эти опредѣленiя дали для двухъ пробирокъ разнаго стекла Na 87,4% и 87,1%, K — 12,6% и 12,9% эквивалентовъ.

Такимъ образомъ получается, что калiй принимаетъ нѣсколько большее участiе въ электролизѣ, чѣмъ это даютъ опредѣленiя Варбурга и Шульце. Но во всякомъ случаѣ это участiе далеко не таково, какъ слѣдовало бы ожидать по количеству калiя въ стеклѣ. Объяснить это можно или меньшею подвижностью iоновъ калiя или меньшей диссоцiацiей кремнекислыхъ солей калiя. Если остановиться на второмъ предположенiи, то тогда можно объяснить явленiе поглощенiя цеолитами и почвою калiя и освобожденiе ими натрiя; эта загадочная реакцiя сводится къ образованiю мало диссоцiированныхъ кремнекислыхъ солей калiя.

Такъ какъ я не собирался и не собираюсь въ будущемъ продолжать работу въ этомъ направленiи, то я ограничился лишь немногими опредѣленiями.

Выводы изъ работы таковы:

1) При употребленiи сѣрной кислоты какъ анодной жидкости при электролизѣ стекла замѣчается рѣзкое различiе между обыкновеннымъ натровымъ стекломъ и другими сортами, чего, по литературнымъ даннымъ, не замѣчается при употребленiи анодовъ изъ металловъ и расплавленныхъ солей.

2) При электролизѣ натроваго стекла съ сѣрной кислотой, какъ анодной жидкостью, стекло становится непрозрачнымъ.

3) При электролизѣ натроваго стекла съ сѣрной кислотой, какъ анодной жидкостью, электропроводность сначала падаетъ затѣмъ быстро возрастаетъ, переходя начальную величину.

4) Употребленіе сѣрной кислоты какъ катодной жидкости даетъ возможность удобнѣе изслѣдовать продукты электролиза, чѣмъ при употребленіи ртути.

Изъ химической лабораторіи О-ва „Мазутъ".

Оптическое изслѣдованіе нефтей изъ Южной Боливіи.

Статья II [1]).

М. А. Ракузина.

Въ 1911 г. я изслѣдовалъ двѣ Боливійскія нефти изъ мѣстностей Іакуиба (Jacuiba) и Квебрада [2]). Настоящая статья посвящается описанію свойствъ нефти изъ мѣстности Куарацутти (Cuarazutti), изслѣдованной геологически г. Гвидо-Бонарели лишь въ самое послѣднее время.

Образецъ любезно присланъ Д-ромъ Эрнесто-Лонгобарди (Буэносъ Айресъ), и обладаетъ слѣдующими свойствами:

Таблица I.

Оптическія свойства сырой нефти.

№	Объекты изслѣдованія.	D 15°	Дихроизмъ.	Отношеніе къ поляриз. свѣту при l мм.			Примѣчанія.
				175	100	50	
1	Сырая нефть изъ Куарацутти.	0,8942	Скрытый	—	—	—	Аппаратъ Солейль-Венцке (l=200 мм.).
	$1^1/_4$% растворъ ея въ C_6H_6.	—	Ясный	Ясное поле.	—	—	$K=\frac{5}{4}\times\frac{7}{8}=\frac{35}{32}$%

[1]) Ж. Р. Х. О., *1911*, 791.

[2]) М. Ракузинъ. Опытъ физико-хим. геологіи нефтей (Зап. Импер. Спб. Минер. О-ва 1912 г. II сер., ч. 49, стр. 95—249).

Таблица II.

Дробная перегонка нефти изъ Куарацутти.

№№	°*C.*	Давленіе мм.	Вѣсъ %.	*D* 15°	Цвѣтъ.	Дихроизмъ.	Реакція съ CCl_3COOH	Опт. св.	Примѣчаніе.
1	100 — 150	760	2,27	0,8224	безцвѣтный	безъ дихр.	Обычныя окрашиванія отъ розоваго до темно-малиноваго.	мало вещ.	Для перегонки взято 84,1 гр.
2	150 — 200	»	1,20	0,8229	»	»			
3	200 — 250	»	10,34	0,8434	солом.	слѣды		0°	
4	250 — 280	»	13,31	0,8618	желтый	слабый		0°	
5	180 — 200	7 мм.	12,16	0,8781	»	ясный		0°	
6	200 — 220	»	6,70	0,8944	»	»		0°	
7	220 — 240	»	7,56	0,9002	темно-желтый	»		+ 0,4°	
8	240 — 260	»	4,67	0,9067	оранжевый	»		+ 0,8°	
9	260 — 270	»	4,62	0,9088	оранжево-красный	сильный	Не испыт. въ виду тем. цвѣта	Слишкомъ темная окраска.	
10	270 — 280	»	11,17	0,9173	»	»			
11	280 — 290	»	4,21	0,9198	»	»			
12	290 — 300	»	13,20	0,9221	темно-красный	»			
13	остатокъ	»	5,92	—	черный	скрытый	—	—	
14	потери	»	2,67	—	—	—	—	—	
	Сумма . .	—	100,00						

Карбонизаціонная константа, несмотря на чернокоричневый цвѣтъ нефти, близка къ 1, т. е. нефть поляриметрически полупрозрачна.

Этотъ результатъ совпадаетъ съ геологическими данными Бонарели, сообщенными мнѣ письменно г. Лонгобарди, такъ какъ нефть эта обнаружена на поверхности земли, и успѣла совершить естественный процессъ фильтръ-дестилляціи, за которымъ и послѣдовало частичное вывѣтриваніе.

Это послѣднее обстоятельство явствуетъ не только изъ уд. вѣса, не достигшаго 0,9, но и изъ результатовъ перегонки приведенн. въ табл. II (стр. 59).

Резюмируя данныя обѣихъ таблицъ, мы видимъ, что передъ нами поляриметрически полупрозрачная, слабо активная, правая нефть, нерацемизованная, и потому дающая нормальныя окрашиванія погоновъ съ трихлоруксусной кислотой. Все это даетъ достаточно матеріала для сужденія о геологическомъ возрастѣ нефти по ея оптическимъ и другимъ свойствамъ.

Петроградъ.

29 ноября 1914 г.

Изъ химической лабораторіи О-ва „Мазутъ“.

Оптическое изслѣдованіе Аргентинскихъ нефтей.

Статья II [1]).

М. А. Ракузина.

Въ свое время мною были изслѣдованы нефти изъ нѣсколькихъ мѣсторожденій Аргентинской Республики, расположенныхъ южнѣе 22° южн. шир., и изученныхъ геологически Вальтеромъ Шиллеромъ. Найденныя мною оптическія данныя для сырыхъ нефтей вполнѣ совпали съ геологическими данными Шиллера, подтвердившаго мнѣ это письменно.

---

[1]) Ж. Р. Х. О., *1911*, 792.

Эрнесто Лонгобарди, которому мы обязаны первыми данными по химіи южно-американскихъ нефтей [1]), любезно прислалъ мнѣ еще 2 аргентинскія нефти изъ мѣстностей Агуа Каліенте (Agua Caliente) и Ижира (Ijira).

Эти двѣ нефти темнокоричневаго цвѣта, и на видъ не отличаются отъ нашихъ Балаханскихъ нефтей, пропускающихъ поляризованный лучъ при концентраціи бензольнаго раствора въ $^1/_2$%.

Изслѣдованныя двѣ нефти обнаружили слѣдующія свойства:

Карбонизаціонныя константы Аргентинскихъ нефтей.

№№	Мѣсто-рожденія.	D 15°	Цвѣтъ.	Дихроизмъ.	Отношеніе къ поляризованному свѣту при *l* мм. 175	100	75	Примѣчанія.
1	Сырая нефть изъ Агуа Каліенте.	0,9095	чернокор.	скрыт.	—	—	—	$K = 3 \times \frac{3}{8} = 1\frac{1}{8}$
	3% растворъ ея въ C_6H_6	—	оранжев.	ясный	—	ясное поле	—	
2	Сырая нефть отъ Ижиры	0,9224	чернокор.	скрыт.	—	—	—	
	$2^1/_2$% раств. ея въ C_6H_6	—	оранжев.	ясный	—	—	ясное поле	$K = 2\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = 1\frac{1}{4}$

Итакъ, обѣ нефти, несмотря на сравнительно высокій уд. вѣсъ, имѣютъ карбонизаціонныя константы больше 1, и по этому относятся къ классу поляриметрически полупрозрачныхъ.

---

[1]) E. Longobardi. Algunas investigationes sobre los petroleos Argentinies. (Dissert. Buenos-Aires, *1909*).

[1]) W. Schiller y E. Longobardi. Estudios sobre la formacioni petrolifera Argentino-Boliviana (De la Revista del Museo de la Plata, tomo XX, (Segunda serie, tomo VII), pagino 168 — 211, Buenos-Aires, *1913*.

Сличивъ этотъ фактъ съ полученнымъ мною отъ Г. Лонгобарди письмомъ (9 мая 1912 г.) я узналъ, что по даннымъ правительственнаго геолога г. Гвидо Вонарели, продолжающаго работы Шиллера, обѣ нефти просочились на земную поверхность; карбонизаціонныя константы это вполнѣ подтверждаютъ: пройдя путь отъ предѣльной глубины залеганія нефтей [1]) до земной поверхности, обѣ нефти протерпѣли сложный процессъ фильтръ-дестилляціи, и лишились большей части углистыхъ веществъ, задерживающихъ поляризованный свѣтъ. По достиженіи земной поверхности началось вывѣтриваніе нефти, обусловившее ихъ высокій уд. вѣсъ.

Приведенные 2 примѣра еще разъ подтверждаютъ положеніе о нечувствительности нашего глаза къ оцѣнкѣ цвѣтовыхъ оттѣнковъ отъ чернокоричневаго до чернаго цвѣта [2]), ибо вся эта масса оттѣнковъ измѣряется поляриметрически константами отъ $^1/_{64}\%$ до 2% и выше.

Съ другой стороны еще разъ подтверждается положеніе, что карбонизаціонныя константы остатковъ отъ перегонки нефти (искусственной или естественной) относятся между собой какъ карбонизаціонныя константы соотвѣтствующихъ имъ маточныхъ нефтей.

Изслѣдованіе продолжается.

Д-ру Эрнесто Лонгбарди премного благодаренъ, какъ за цвѣтные образцы, такъ и за литературу и постоянный интересъ къ моимъ работамъ.

Петроградъ.
29 ноября 1914 г.

---

[1]) Ж. Р. Х. О., *1909*, 483 —

[2]) Ж. Р. Х. О., *1908*, 260 — 21.

Къ вопросу о соотношеніи между абсорбціей и строеніемъ.

I. Расширеніе понятія галохроміи. Неудовлетворительность карбоніевой, хиноидной и хинокарбоніевой формулировокъ галохромныхъ солей [1]).

В. А. Измаильскаго,

А. Опредѣленія. Хромосостояніе. Хромоніевые и хромаци—радикалы.

Байеръ и Виллигеръ [2]) назвали „галохроміей" явленіе, которое состояло въ томъ, что неокрашенныя или слабо окрашенныя тѣла, присоединяя кислоты, давали окрашенныя тѣла „ohne dass dabei eine chromophore Grüppe, etwa die chinoide, mitwirkt", то есть не претерпѣвая при этомъ какой либо внутримолекулярной перегруппировки. Другую группу, противопоставляемую этимъ галохромнымъ солямъ, составляютъ и д і о х р о м н ы я тѣла которые уже сами по себѣ окрашены, какъ напр, хиноны [3]). Изъ этого опредѣленія явствуетъ, что теорія галохроміи преслѣдуетъ задачу объяснить окраску органическихъ солей.

До сихъ поръ подъ понятіе галохроміи подводились только такія соли, въ которыхъ окрашенный органическій радикалъ являлся *катіономъ*. При этомъ два различныхъ явленія разсматривались съ общей точки зрѣнія. Во первыхъ образованіе окрашенной соли посредствомъ п р и с о е д и н е н і я кислоты къ соотвѣтственному соединенію, которое само по себѣ никакихъ основныхъ свойствъ не имѣетъ. Такое соединеніе является а н г и д р о о с н о в а н і е м ъ [4]). Только послѣ присоединенія водороднаго

---

[1]) Въ основу настоящей и слѣдующихъ статей легли изслѣдованія, послужившія матеріаломъ для докторской диссертаціи подъ заглавіемъ: Halochromie vom Standpunkte des elektronischen Konkurrenzprinzips. Theoretischer und experimenteller Beitrag zur Frage der Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe organischer Verbindungen (Dresden, іюнь, *1913*). Авторъ пытается развить взгляды, которые позволили бы намъ различные классы окрашенныхъ органическихъ соединеній (включая и „галохромныя соли", для которыхъ до сихъ поръ создавались особыя теоріи) разсматривать съ болѣе общей точки зрѣнія.

[2]) Ber., **35**, 1190 *(1902)*.

[3]) Ber., **38**, 1159 *(1905)*.

[4]) Настоящій взглядъ былъ внесенъ въ рукопись до появленія соотвѣтственной замѣтки Форлендера (Journ. prakt. Chem., **87**, 84). Ангидрооснованіе есть всякое тѣло, которое присоединяя H_2O можетъ образовать основаніе, какъ напримѣръ амины, основанія Шиффа, которыя Форлендеръ предлагаетъ

атома (или алкила, или атома металла въ родѣ Sn [1]) напримѣръ) получается изъ него радикалъ, который въ связи съ сильными аніонами является основнымъ и болѣе сильно окрашеннымъ.

$$R + HX \rightarrow (RH) \sim X \qquad [(RH) \quad OH]$$
$$R + CH_3X \rightarrow (RCH_3) \quad X \qquad [(RCH_3) \quad OH]$$

Къ подобнымъ тѣламъ принадлежатъ главнымъ образомъ соединенія, содержащія карбонилъ C=O, азометиновую группу CH=N (которая можетъ находиться также и въ циклической связи), затѣмъ азо- [2]) или винильную группу CH = CH. При этомъ образуются тѣла, которыя разсматривались какъ соли оксоніевыхъ или аммоніевыхъ основаній [3]).

Въ то время, какъ въ вышеприведенномъ случаѣ вопросъ касался присоединенія HX, RX къ ангидрооснованію, при чемъ только послѣ присоединенія H или R образовался радикалъ, который получалъ способность функціонировать какъ катіонъ, какъ основной радикалъ, во второмъ случаѣ мы имѣемъ дѣло съ настоящимъ процессомъ образованія соли; съ образованіемъ окрашенныхъ солей при замѣнѣ связанной напр. съ углеродомъ гидроксильной группы другимъ аніономъ.

Изслѣдованіе этого явленія главнымъ образомъ на трифенилметиловыхъ производныхъ привело къ теоріи основныхъ свойствъ углероднаго атома, къ карбоніевой теоріи Байера и Виллигера [4]), которая является противоположеніемъ теоріи перегруппировки болѣе старой хиноидной теоріи.

Значеніе карбоніевой теоріи состоитъ въ томъ, что она первая пытается найти причину окраски въ особенномъ состояніи атома и такимъ образомъ предполагаетъ, что свойства атома при различныхъ условіяхъ могутъ быть различны. Этотъ взглядъ былъ высказанъ еще въ то время, когда мы почти не имѣли никакихъ представленій о характерѣ и способѣ такихъ измѣ-

---

называть не основаніями, а альдаминами, алькилиден-аминами. Мы будемъ также пользоваться выраженіями Форлендера „аддуктъ", „кислотный аддуктъ" (вмѣсто: продуктъ присоединенія кислоты; Säureaddukt вмѣсто Säure-additionsprodukt), диссоціація аддендовъ (Addenden-dissotiation).

[1]) Ср. Пфейферъ. Lieb. Ann., A, **376**, 285 *(1910)*.

[2]) Напримѣръ, диметиламиноазобензолъ.

[3]) Лит. см. Kauffmann, Valenzlehre. Stuttgart. *1911*, 467 и сл.

[4]) Ber., **38**, 571 *(1905)*; **34**, 2679, 3612 *(1901)*; ср. Керманъ и Вентцель. Ber., **34**, 3815 *(1901)*.

н е н і й с о с т о я н і я атома, въ то время когда взгляды на взаимное вліяніе атомовъ въ молекулѣ только что начали развиваться.

Недавно высказался по этому поводу Кауффманнъ [1]), формулируя свои взгляды слѣдующимъ образомъ: „валентность *центральнаго* углероднаго атома подвергается р а з д р о б л е н і ю и такой углеродный атомъ принимаетъ на себя функціи центра окраски". Этимъ же раздробленіемъ валентности обусловливается іоногенная связь четвертаго радикала. Три фенильныхъ группы своими остаточными валентностями настолько насыщаютъ четвертую валентность центральнаго углероднаго атома, что послѣдній въ состояніи на долю аніона предоставить небольшой остатокъ.

Представителемъ похожаго объясненія причины явленія галохроміи также Пфейфферъ [2]). Онъ старался объяснить эти явленія характернымъ измѣненіемъ сродства, образованіемъ сильно не насыщенныхъ единичныхъ углеродныхъ атомовъ, исходя изъ аналогіи съ тѣмъ фактомъ, что окраска большинства чисто органическихъ соединеній вызывается ненасыщеннымъ характеромъ хромофорныхъ группъ. Эти единичные углеродные атомы („въ трехвалентномъ состояніи"!?) онъ разсматривалъ какъ особыя хромофорныя группы подобно $C=O$, $C=N$, $C=C$ и т. д.

Такимъ взглядамъ, которые видятъ единственную причину появленія окраски въ особомъ состояніи е д и н и ч н а г о центральнаго атома, при чемъ кислотный радикалъ является связаннымъ только съ однимъ атомомъ, можно противопоставить мнѣніе, что кислотный радикалъ находится въ соотношеніи по крайней мѣрѣ съ двумя, большей частью со многими, мѣстами катіона, т. е. въ связи со многими атомами или даже с о в с ѣ м ъ органическимъ к о м п л е к с о м ъ, который, какъ таковой, образуетъ положительный радикалъ. Такой взглядъ легко обосновать, примѣняя развитые Кауффманномъ [3]) взгляды на раздробленіе валентности. Чрезвычайно важной работой, касающейся этого вопроса, является статья К. Гебгарда [4]), который пришелъ къ сво-

---

[1]) Кауффманнъ, Valenzlehre, стр. 480. Ср. Вернеръ. Ber., **39**, 1278.

[2]) Lieb. Ann., **376**, 285, **383**, 92. Къ этимъ взглядамъ въ общемъ примкнулъ А. Е. Чичибабинъ: Изслѣдованія по вопросу о трехатомномъ углеродѣ и о строеніи прост. окр. производныхъ трифенилметана. Москва, *1912*, стр. 81 и гл. IV.

[3]) Valenzlehre, *1911*.

[4]) Journ. prakt. Chem., **84**, 561.

имъ выводамъ совершенно независимо отъ Кауффмана. Тотъ способъ связи, которымъ аніонъ связанъ съ окрашеннымъ радикаломъ Гебгардъ называетъ „Brücken-bindung“ и разсматриваетъ этотъ „мостикъ“ („Brücke“), раздробленную валентность, какъ принципъ, обусловливающій окраску [1]). Свои взгляды онъ образно выражаетъ, напримѣръ, формулами I и II (для малахитовой зелени и амидоазобензола) [2]).

$$C_6H_5-C \begin{cases} C_6H_4=N(CH_3)_2 \\ Cl \\ C_6H_4-N(CH_3)_2 \end{cases} \quad \text{I}$$

или

$$H_2N=C_6H_4=N=N-C_6H_5 \quad (\sim Cl \sim) \quad \text{II}$$

Подобныя воззрѣнія съ большимъ успѣхомъ примѣняли, напримѣръ, В. Кенигъ и Беккеръ [3]), Блумрихъ [4]), Г. Эбертъ [5]) для объясненія свойствъ пиридиновыхъ красителей. Изслѣдованіе В. Кенигомъ и К. Блумрихомъ смѣшанныхъ изомерныхъ пиридиновыхъ красителей дало, напр., доказательства, что отдѣльнымъ аминамъ пиридиновыхъ красителей слѣдуетъ приписать почти одинаковыя ауксохромныя вліянія независимо отъ того, какому изъ нихъ будетъ приписана пятивалентность. Старая формула Цинке [6])

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>N-CH=CH-CH=CH-CH=\underset{\underset{X}{|}}{N}\!\!<\!\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}$$

должна быть теперь замѣнена другой, болѣе соотвѣтствующей экспериментальнымъ даннымъ, см. формулу III.

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>N=CH-CH=CH-CH=CH-N\!\!<\!\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} \quad (\sim X \sim) \quad \text{III}$$

---

[1]) Ср. Е. и О. Фишеръ. Ber., **12**, 2348; **24**, 1252 и Гоффманъ и Кирмрейтеръ. Ber., **43**, 1764.

[2]) Зигзагообразной линіей Гебгардъ обозначаетъ „іонизированные“ частичные (парціальныя) связи. Мы хотимъ сохранить это обозначеніе для іоногенныхъ связей, какъ нормальныхъ, такъ и раздробленныхъ.

[3]) Journ. prakt. Chem., **85**, 365.

[4]) Über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution der gemischten Pyridinfarbstoffe aus secundären Aminen. Диссертація (Dr. Ing.). Дрезденъ, *1912*.

[5]) Über im Pyridinskelett substituirte Pyridinfarbstoffe. Диссертація (Dr. Ing.). Дрезденъ, *1913*.

[6]) Lieb. Ann., **330**, 361; **333**, 296.

Мы постараемся показать, что та же формулировка можетъ быть распространена и на болѣе простыя соединенія, не содержащія ауксохромныхъ группъ, напр. на окрашенныя соли трифенилкарбинола.

Причиной окраски во всѣхъ этихъ случаяхъ является особенное состояніе радикала, вызванное своеобразнымъ взаимодѣйствіемъ нѣкоторыхъ атомовъ этого радикала съ аніономъ. Это своеобразное состояніе, которое мы впослѣдствіи опредѣлимъ точнѣе, можетъ быть для простоты обозначено хромо-состояніемъ, а самъ радикалъ который по отношенію къ кислотному радикалу проявляетъ основную валентность, „оніевую валентность" мы назовемъ *хромоніевымъ радикаломъ* (хромоніевая валентность). Характерной особенностью такихъ радикаловъ является то, что они состоятъ изъ ненасыщенныхъ группъ (или атомовъ), которые находятся въ строго опредѣленной связи между собою и только въ соединеніи съ особыми аніонами переходятъ въ хромоніевое состояніе. Соотвѣтствующія этимъ солямъ гидроксильныя соединенія большей частью окраски не имѣютъ и представляютъ собою крайне слабыя основанія [1]) (псевдооснованія), а во многихъ случаяхъ и вообще не существуютъ, вслѣдствіи обусловленной структурой возможности отщепленія группы OH въ видѣ H_2O (причемъ образуются такъ наз. ангидрооснованія) [2]). Затѣмъ важнымъ обстоятельствомъ является способность этихъ основаній и солей существовать въ нѣсколькихъ формахъ. Эти различныя формы различаются между собою окраской и электропроводностью растворовъ, одна изъ нихъ устойчива, другая неустойчива, въ нѣкоторыхъ случаяхъ настолько, что ихъ удалось наблюдать только въ промежуточной стадіи или же они вообще неизвѣстны. Но всетаки существованіе нѣсколькихъ формъ повидимому является общимъ свойствомъ подобныхъ тѣлъ [3]).

Выше мы замѣтили, что до сихъ поръ подъ понятіе галохроміи подводились только такія тѣла, въ составъ которыхъ вхо-

[1]) Эти тѣла должны быть разсматриваемы все-таки какъ основанія, такъ какъ они съ кислотами образуютъ соли по схемѣ $R.OH + HX \rightarrow RX + H_2O$.

[2]) Мы имѣемъ здѣсь аналогію къ такимъ основаніямъ, какъ гидратъ окиси аммонія. Они также не способны къ существованію, находиться могутъ только въ растворѣ и притомъ въ очень малой концентраціи.

[3]) Въ особомъ сообщеніи мы коснемся этого вопроса болѣе подробно.

дилъ органическій радикалъ, функціонирующій какъ основной и связанный съ неорганическимъ кислотнымъ радикаломъ, но, какъ мы впослѣдствіи увидимъ, можно съ совершенно одинаковой точки зрѣнія разсматривать также рядъ такихъ солей, которыя, наоборотъ, состоятъ изъ неорганическаго катіона и органическаго окрашеннаго *аніона*[1]). Въ то время какъ органическій комплексъ функціонировалъ тамъ, какъ положительный радикалъ, здѣсь онъ выступаетъ въ роли аніона. При этомъ катіонъ находится опять въ связи не только съ однимъ опредѣленнымъ атомомъ, а съ нѣсколькими атомами этой группы или даже со всѣмъ окрашеннымъ комплексомъ съ *хромаци-радикаломъ*". Состояніе этихъ радикаловъ въ окрашенныхъ соляхъ очень родственно состоянію хромоніевыхъ радикаловъ и мы будемъ его обозначать хромаци-состояніемъ. На основаніи теоріи электронной структуры атома это различіе можетъ быть очень просто формулировано.

Соотвѣтственно этому, можно главному понятію галохроміи подчинить два второстепенныхъ: катгалохроміи для случая, когда носителемъ окраски является катіонъ (хромоніевый радикалъ), и ангалохроміи, когда носитель окраски аніонъ (хромаци-радикалъ). Характерныя свойства этихъ хромаци-радикаловъ весьма схожи съ соотвѣтствующими свойствами оніевыхъ радикаловъ: ихъ электрическія свойства отличаются только знакомъ заряда. Въ обоихъ случаяхъ соединенія съ радикалами, обладающими слабой полярностью, безцвѣтны и у ихъ растворовъ почти отсутствуетъ способность электропроводности: такъ, напримѣръ, съ H образуются такъ называемыя псевдокислоты (которыя соотвѣтствуютъ псевдооснованіямъ—соединеніямъ хромоніевыхъ радикаловъ съ OH). Если же этотъ радикалъ связанъ не съ H а съ болѣе сильными катіонами (какъ K, Na), то образуются окрашенныя хорошо проводящія соли, которыя также и здѣсь были часто наблюдаемы еще въ другой неустойчивой формѣ.

Какъ примѣры ангалохромомныхъ солей мы назовемъ окрашенныя соли нитрофеноловъ, бензаурина, фенолфталеина, віолуровыхъ кислотъ.

---

[1]) Передвиженіе спектра поглощенія въ сторону болѣе длинныхъ волнъ при образованіи солей изъ такихъ тѣлъ объяснялось, или перегруппировкой, какъ напримѣръ Гантшемъ для нитрофеноловъ (теперь Г. свои взгляды нѣсколько измѣнилъ) или ауксохромнымъ вліяніемъ атома металла; при этомъ оставлялась безъ достаточнаго вниманія іонногенность катіона и аналогія съ хромоніевыми солями. (О работахъ фонъ Рихтера (Ber., **21**, 2475) см. далѣе).

Сюда же необходимо отнести наблюдавшееся Бэли [1]), Гантшемъ [2]) и др. усиленіе абсорбціи ацетоуксуснаго эфирэ при солеобразованіи.

$$\left[\begin{array}{l} CH_3CO\diagdown \\ \qquad\qquad\quad >\!\!C \\ C_2H_5O.CO\diagup \quad H \end{array}\right] \sim\sim Me$$

Сильнѣе поглощаютъ соли ацетилацетона [1]). Но намъ извѣстны и такіе случаи, гдѣ у совершенно схожихъ тѣлъ абсорбція передвигается даже въ видимую область. Такъ напр. слѣдующія соединенія

$$\left[\begin{array}{l} CH_3CO\diagdown \\ CH_3CO - C \\ C_6H_5CO\diagup \end{array}\right]^{3)} H \quad \left[\begin{array}{l} \qquad CH_3CO\diagdown \\ \qquad CH_3CO - C \\ C_6H_5CO\,CH_2\diagup \end{array}\right]^{4)} H \quad \left[\begin{array}{l} \qquad\quad CH_3CO\diagdown\;H \\ \qquad\qquad\qquad\quad >\!\!C \\ CH_3COCH_2CO\diagup \end{array}\right]^{5)} H$$

образуютъ со щелочами желтыя соли. Ангалохромныя соли этихъ ди- и три-ацил-метил-производныхъ являются аналогами хромоніевыхъ солей ди- и три-фенил-метил-производныхъ.

Такое расширеніе понятія галохроміи позволяетъ намъ развить новые взгляды на сущность окрашеннаго состоянія. Мы не можемъ въ данномъ случаѣ разсматривать всѣ предположенія, высказанныя различными авторами о причинѣ окраски. Это слишкомъ отвлекло бы насъ отъ нашей ближайшей задачи. Мы коснемся здѣсь только наиболѣе важныхъ теорій и постараемся показать, что объединеніе новой группы окрашенныхъ тѣлъ подъ понятіемъ галохроміи и необходимость дальнѣйшаго развитія взглядовъ Гебгарда и Кауффманна являются результатомъ сопоставленія экспериментальныхъ данныхъ.

В. Доводы противъ карбоніевой теоріи.

Мысль, что окраска этихъ галохромныхъ солей обусловлена особымъ состояніемъ радикала, что это состояніе вызвано своеобразнымъ распредѣленіемъ силовыхъ линій между окрашеннымъ аніономъ и безцвѣтнымъ катіономъ или, наоборотъ, между окрашеннымъ катіономъ и безцвѣтнымъ аніономъ являлась у нѣко-

---

[1]) Baly и Desch. Zeit. phys. Chem., **55**, 485 *(1906)*.

[2]) Ber., **43**, 3050.

[3]) Nef. Lieb. Ann., **277**, 60 *(1893)*; Claisen. Lieb. Ann., **277**, 200 *(1893)*; **291**, 63 *(1896)*.

[4]) Claisen. Lieb. Ann., **277**, 189 *(1893)*; Fischer и Bülow., **18**, 2133 *(1885)*.

[5]) March. C. R., **133**, 46 *(1901)*.

торыхъ изслѣдователей и раньше. Впервые подобный взглядъ былъ высказанъ творцомъ карбоніевой теоріи А. фонъ-Байеромъ [1]. Занимаясь систематическимъ изслѣдованіемъ производныхъ трифенилкарбинола, онъ нашелъ, что солянокислыя соли амидотрифенилкарбинола имѣютъ тотъ же спектръ, что и щелочные растворы соотвѣтственныхъ окситрифенилкарбиноловъ. Такъ, напримѣръ, спектры поглощенія бензаурин-натрія и фіолетоваго Дебнера, которымъ до сихъ поръ приписывались слѣдующія формулы

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ NaOC_6H_4 \end{matrix} > C = \langle \quad \rangle = O \qquad \begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2N - C_6H_4 \end{matrix} > C = \langle \quad \rangle = NH_2Cl$$

совершенно идентичны, также какъ и спектры аурина и парафуксина и т. д. Сходство оптическихъ свойствъ этихъ тѣлъ Байеръ пытался объяснить своей извѣстной осцилляціонной теоріей и, какъ основное слѣдствіе экспериментальныхъ данныхъ, приписывалъ этимъ солямъ также сходство и во внутреннемъ строеніи. Такъ, напримѣръ, Байеръ формулировалъ вышеприведенныя соли слѣдующимъ образомъ:

$$\leftarrow Na \rightarrow \qquad\qquad \leftarrow Cl \rightarrow$$
$$O \nwarrow \quad O \nearrow \qquad\qquad NH_2 \nwarrow \quad NH_2 \nearrow$$
$$C \qquad\qquad C$$
$$C_6H_5 \qquad\qquad C_6H_5$$

Длинныя стрѣлы должны были обозначать попеременное колебаніе четвертой валентности центральнаго углероднаго атома, короткія стрѣлы—соотвѣтствующія колебанія атомовъ натрія или хлора [2].

По нашему мнѣнію именно тотъ фактъ, что одинъ и тотъ же радикалъ, смотря по характеру замѣщающихъ группъ, имѣетъ способность давать окрашенныя соли не только съ кислотными радикалами, но и съ сильными щелочами, является однимъ изъ самыхъ убѣдительныхъ доводовъ противъ слишкомъ большой переоцѣнки карбоніевой теоріи въ узкомъ смыслѣ. Ибо говорить

---

[1] Lieb. Ann., **354**, 152 *(1907)*; **372**, 80 *(1910)*.

[2] Ср. K. H. Meyer. Ber., **41**, 2571 *(1908)*, затѣмъ Кауффманнъ. Ber., **45**, 766, 781 *(1912)*.

объ основныхъ свойствахъ углерода, какъ причинѣ окраски аурина и аналогичныхъ тѣлъ, является уже невозможнымъ!

Тѣмъ же характернымъ свойствомъ гидроксильныхъ производныхъ ди- и три-фенилметана, давать ярко окрашенныя соли со щелочными металлами, обладаютъ также и соотвѣтствующія нитро-производныя. Нѣсколько такихъ солей описаны ф. Рихтеромъ [1]). Сообщая о ярко синей или фіолетовой окраскѣ растворовъ этихъ солей (въ твердомъ состояніи они обладаютъ металлическимъ блескомъ), онъ высказываетъ мнѣніе, что эти факты должны имѣть большое значеніе при выясненіи соотношеній между строеніемъ и окраской. Къ сожалѣнію на его важное замѣчаніе до сихъ поръ не было обращено достаточно вниманія.

При сопоставленіи этихъ солей щелочныхъ металловъ съ галоидными солями амино-производныхъ трифенилкарбинола, мы еще болѣе убѣждаемся, насколько неудачна попытка объяснить причину цвѣтности соединенія теоріей основныхъ свойствъ углерода, теоріей „карбоніеваго состоянія“ углероднаго атома. Соединенія—

$$(C_6H_4NO_2)_3C - H \qquad\qquad (C_6H_4NH_2)_3C - OH$$

$$\left[(C_6H_4NO_2)_3C - OH\right] \qquad\qquad \left[(C_6H_4NH_2)_3C - H\right]$$

безцвѣтны, и только съ переходомъ въ соль изъ нихъ образуются ярко окрашенныя тѣла

$$\left[(C_6H_4NO_2)_3C\right] \sim Na \qquad\qquad \left[(C_6H_4NH_2)_3C\right] \sim Cl$$

фіолетово-синяго цвѣта.

Такимъ образомъ возможность изъ хромоніеваго радикала, измѣняя солеобразующія группы, получить хромаци-радикалъ даетъ намъ опредѣленное указаніе, что общую причину окраски нужно искать не въ основныхъ свойствахъ углерода.

Что причину окраски необходимо искать въ своеобразномъ состояніи (хромосостояніи) всего радикала, а не только центральнаго углероднаго атома, вытекаетъ также изъ слѣдующихъ наблюденій. Совершенно недавно Рихардъ Мейеръ и О. Фишеръ [2]) подвергли нѣсколько сходныхъ производныхъ сравнительному спектрографическому изслѣдованію. Результаты, къ которымъ они пришли, являются для насъ чрезвычайно важными. Они нашли, что спектръ простого фуксона (который не содержитъ никакихъ

---

[1]) Ber., **21**, 2470, 2475 *(1888)*.

[2]) Ber., **46**, 70 *(1913)*.

ауксохромныхъ группъ и „поэтому не способенъ къ осцилляціи въ смыслѣ Байера и вслѣдствіе этого долженъ былъ бы обладать не избирательнымъ, а только простымъ поглощеніемъ“), имѣетъ тотъ же характеръ, что и спектръ солей фенолфталеина только по сравненію съ послѣднимъ сильно передвинутъ въ сторону болѣе короткихъ волнъ.

Введеніе ауксохромной гидроксильной группы оказываетъ здѣсь только понижающее („farbvertiefende“), батохромное дѣйствіе, какъ это явствуетъ изъ сходства кривыхъ поглощенія фуксона и бензаурина „въ хиноидной формѣ (пара-оксифуксонъ)“ [1]).

Рих. Мейеръ и О. Фишеръ нашли, что то же аналогичное соотношеніе существуетъ между спектромъ солянокислой соли карбинола фуксонимонія и солянокислой соли фіолетоваго Дебнера. Такимъ образомъ „между хинономъ простымъ и содержащимъ ауксохромъ нѣтъ никакой существенной разницы“ [2]). Затѣмъ эти изслѣдователи подтверждаютъ поразительное сходство кривыхъ поглощенія солянокислой соли фіолетоваго Дебнера и бензаурин-натрія также и въ ультрафіолетовой области.

Карбоніевая теорія основывается главнымъ образомъ на наблюденіяхъ Вальдена [3]) и Гомберга [4]), что неокрашенный трифенилхлорметанъ растворяется въ сѣрнистомъ ангидридѣ, давая желтый растворъ, который обладаетъ хорошей электропроводностью. Эти наблюденія послужили основой для гипотезы, что появленіе окраски находится въ связи съ іонизаціей или, по крайней мѣрѣ, съ образованіемъ настоящихъ карбоніевыхъ солей. Но Гантшу, Куртъ Г. Мейеру [5]) удалось показать, что изъ бромистаго трифенилметила могутъ образовываться и безцвѣтные іоны. Они нашли, что бромистый трифенилметилъ, растворенный въ пиридинѣ, тотчасъ же [6]) хорошо проводитъ, хотя растворъ безцвѣтенъ.

---

[1]) См. тамъ же.

[2]) Тамъ же, стр. 82. Это заключеніе расходится съ требованіемъ теоріи Байера, что по крайней мѣрѣ двѣ амидогруппы должны находиться въ параположеніи, чтобы могло образоваться то своеобразное состояніе, которое обусловливаетъ окраску.

[3]) Zeit. phys. Chem., **43**, 454 *(1903)*; Ber., **35**, 2020 *(1902)*.

[4]) Ber., **35**, 2018, 2397 *(1902)*. Ср. Штрауссъ. Lieb. Ann., **370**, 338; К. Г. Мейеръ. Ber., **41**, 2568.

[5]) Ber., **43**, 336.

[6]) Вслѣдствіи образованія продуктовъ присоединенія съ пиридиномъ наблюдаемая черезъ нѣкоторый промежутокъ времени электропроводность обусловливается присутствіемъ пиридиніевыхъ іоновъ.

Растворы той же соли въ ацетонѣ обладаютъ также электропроводностью, хотя и они безцвѣтны [1]). Такимъ образомъ появленіе окраски находится въ связи не только съ появленіемъ іонизаціи и поэтому параллелизмъ между іонизаціей и образованіемъ окраски не всегда существуетъ.

Всѣ эти наблюденія такъ опредѣленно говорятъ противъ карбоніевой теоріи, что разрѣшеніе вопроса о причинѣ окраски этихъ, содержащихъ ауксохромную группу тѣлъ въ духѣ, самой по себѣ такой простой, хиноидной теоріи представляется какъ будто болѣе благопріятнымъ, но обосновываніе окраски хиноиднымъ строеніемъ наталкивается на многія другія трудности.

C. Непрерывность измѣненій спектра поглощенія радикала при добавленіи новыхъ факторовъ: между такъ называемыми хиноидными и такъ называемыми бензоидными тѣлами существуетъ рядъ переходныхъ типовъ.

Однимъ изъ важныхъ фактовъ, совершенно необъяснимыхъ при помощи хиноидной теоріи, является наблюденіе правильности (постепенности, непрерывности), измѣненія спектра поглощенія какой-нибудь группы тѣлъ при введеніи въ молекулу новыхъ факторовъ. Между тѣлами, которымъ на основаніи ихъ оптическихъ свойствъ приписывается хиноидная структура и тѣми тѣлами, которыя разсматриваются какъ представители бензоидной структуры, существуетъ цѣлый рядъ тѣлъ, которыя, соотвѣтственно характеру ихъ абсорбціонной способности, занимаютъ среднее мѣсто. Кажущійся скачокъ границы поглощенія и связанное съ этимъ, какъ будто внезапное появленіе полосъ поглощенія, мы можемъ только тогда наблюдать, если мы сравниваемъ два тѣла, которыя въ данномъ ряду занимаютъ другъ отъ друга очень отдаленныя мѣста. Когда мы сравниваемъ окраску хлористаго триаминотрифенилкарбинола съ безцвѣтнымъ или желтымъ хлористымъ трифенилкарбиноломъ, то мы не должны забывать, что намъ извѣстно много сходныхъ тѣлъ, кривыя по-

---

[1]) Напротивъ, растворъ хлористаго трифенилметила имѣетъ очень незначительную электропроводность, а галоидопроизводныя жирнаго ряда (какъ напр., третичный іодистый бутилъ, іодистый метилъ) лишены способности образовывать въ пиридинѣ іоны. Растворъ въ ацетонитрилѣ при 0° безцвѣтенъ, при 15° слабо желтый.

глощенія которыхъ занимаютъ среднее мѣсто по отношенію къ кривымъ выше названныхъ соединеній. Что это такъ, мы убѣждаемся, напр., при, сравненіи вышеупомянутыхъ кривыхъ поглощенія Р. Мейера и О. Фишера. Фуксонъ и бензауринъ, съ одной стороны, солянокислая соль карбинола фуксонимонія и солянокислая соль фіолетоваго Дебнера, съ другой стороны, поглощаютъ очень сходно; при введеніи ауксохромовъ (OH, NH_2) кривая поглощенія только передвигается въ сторону красной части спектра.

Затѣмъ К. Блумрихъ [1]), по предложенію В. Кенига, подвергъ сравненію поглощеніе въ видимой области нѣкоторыхъ производныхъ трифенилкарбинола въ концентрированной сѣрной кислотѣ. Онъ пришелъ къ тѣмъ же результатамъ: „общій характеръ кривыхъ у всѣхъ этихъ тѣлъ схожій“. У всѣхъ ихъ была найдена характерная большая полоса (у нѣкоторыхъ же болѣе или менѣе ясное обозначеніе еще второй второстепенной полосы), которая при измѣненіи замѣщающихъ группъ только передвигалась въ ту или иную сторону. Граница поглощенія соли три-пара-іодтрифенил-карбинола находилась при этомъ между производнымъ три-пара-анизила и пара-фуксиномъ:

	При —3 log концентраціи.
Трифенил-производное	4840 (Å Ангстр. единицы)
Три-пара-анизил-произв.	5380
Три-пара-іодтрифенил-произв. . . .	5760
Три-пара-аминотрифенил-произв. , .	5980

Каждый разъ съ усиленіемъ ауксохромной группы происходитъ соотвѣтственное „пониженіе“ окраски раствора.

Сюда же относятся постепенныя передвиженія абсорбціи у пиридиновыхъ красителей и производныхъ отъ нихъ алдегидовъ [2]).

Интересный непрерывный рядъ приводятъ затѣмъ Шленкъ и Вейкель [3]) въ своемъ изслѣдованіи о бифенилметилкарбинолахъ. Слѣдующія тѣла даютъ въ смѣси уксусной и сѣрной кислоты растворы:

---

[1]) Неопубликовано. Дипл. работа К. Сакс. Техн. Высш. Школы. Дрезденъ, *1911*.

[2]) Ср. работы. W. König'a и его сотрудниковъ: W. König и Becker. Journ. prakt. Chem., 85, 353. Диссертаціи (Дрезденъ): Г. Беккера *(1910)*; К. Блумриха *(1912)*; Г. Эберта *(1913)*.

[3]) Schlenk и Weickel. Lieb. Ann., **368**.

$(C_6H_5)_3C - OH$ чисто желтаго цвѣта.

$(C_6H_5)_2(C_6H_5.C_6H_4)C - OH$ желто-краснаго.

$C_6H_5(C_6H_5.C_6H_4)_2C - OH$ чисто-краснаго.

$(C_6H_5.C_6H_4)_3C - OH$ голубовато-краснаго.

Тотъ фактъ, что въ данномъ случаѣ при замѣщеніи фениловъ дифенилами граница абсорбціи постоянно передвигается, говоритъ въ пользу предположенія, что силовыя линіи валентности радикала X распредѣляются на **всемъ** хромоніевомъ радикалѣ. При хиноидной структурѣ должно было бы образоваться

$$>C\langle\!=\!\rangle\!=\!\langle\!=\!\rangle C\begin{matrix}H\\X\end{matrix}$$

и дальнѣйшая замѣна C_6H_5 на $C_6H_5.C_6H_4$ не оказывала бы вліянія на абсорбцію.

Другимъ хорошимъ примѣромъ является родственная трифенилметиловому ряду группа аураминовъ. Л. Семперъ [1]) изслѣдовалъ вліяніе на окраску „негативирующихъ" замѣстителей у иминоваго азотнаго атома и пришелъ къ выводу, что существуютъ бензоидные и хиноидные аурамины. Онъ утверждалъ, что ацетил- (также какъ и бензоил- и бензоилсульфон-) производное „безъ сомнѣнія" имѣетъ хиноидное строеніе

$$\begin{matrix}(CH_3)_2N - C_6H_4 \\ (CH_3)_2N = C_6H_4 \\ | \\ Cl\end{matrix} > C - \underset{H}{N} - COCH_3\ ,$$

такъ какъ эта соль въ видимой части поглощаетъ избирательно и даетъ голубые и фіолетовые растворы, тогда какъ обыкновенный аураминъ долженъ имѣть „бензоидную" структуру. Ту же бензоидную структуру приписывалъ онъ фенил-, 4-нитрофенил-, 2, 4-динитрофенил- и 2, 4, 6-тринитрофенил-аураминамъ, причемъ имъ было замѣчено, что граница поглощенія въ этомъ ряду передвигается совершенно равномѣрно и что наиболѣе сильную окраску имѣетъ 2, 4-динитрофенил-производное. Но такъ какъ

---

1) Lieb. Ann., **381**, 234.

Семперъ основывался на изслѣдованіи абсорбціи только въ видимой области спектра, то его заключенія являются въ настоящее время далеко не безупречными. Скорѣе можно утверждать, что мы и здѣсь также имѣемъ дѣло съ непрерывнымъ рядомъ. Скачекъ же объясняется большой разницей въ дѣйствіи обѣихъ группъ, связанныхъ съ иминовымъ азотомъ: $CO.CH_3$ принадлежитъ къ сильно негативирующимъ группамъ, тогда какъ фенилъ только очень слабо негативирующая группа. Если мы припомнимъ, что введеніе нѣсколькихъ группъ одного и того же вида можетъ усиливать нѣкоторыя свойства всего радикала „по закону степеней" („Potenzengesetz"), какъ это было такъ изящно доказано Байеромъ въ его изслѣдованіяхъ объ амино- и метоксипроизводныхъ солей трифенилметила, то этотъ скачекъ станетъ намъ еще понятнѣе.

Что мы въ данномъ случаѣ имѣемъ дѣло не съ перегруппировкой бензоиднаго въ хиноидное строеніе, а только съ постепеннымъ усиленіемъ хромосостоянія, доказываетъ наблюденіе автора [1]) надъ ангидроснованіемъ пара-диметиламинобензилиденанилина (зеленовато желтоватаго цвѣта) и его кислотныхъ аддуктовъ (оранжеваго или краснаго цвѣта). Кривыя поглощенія обоихъ этихъ, болѣе простыхъ въ сравненіи съ aураминами, тѣлъ имѣютъ одинъ и тотъ же характеръ: обѣ онѣ сильно избирательны, только у кислотнаго аддукта вся кривая передвинута приблизительно на 400 г. А.Е. къ красному концу спектра [2]) (см. фиг. I). Это наблюденіе имѣетъ потому значеніе, что хиноидное строеніе можемъ мы здѣсь предполагать только для соли, тогда какъ въ группѣ трифенилметана хиноидная формула является a priori возможной и для ангидрооснованій (фуксона и т. д.)

$$(CH_3)_2N - C_6H_4 - CH = N - C_6H_5$$

$$(CH_3)_2N(Cl) = C_6H_4 = CH - NH - C_6H_5$$

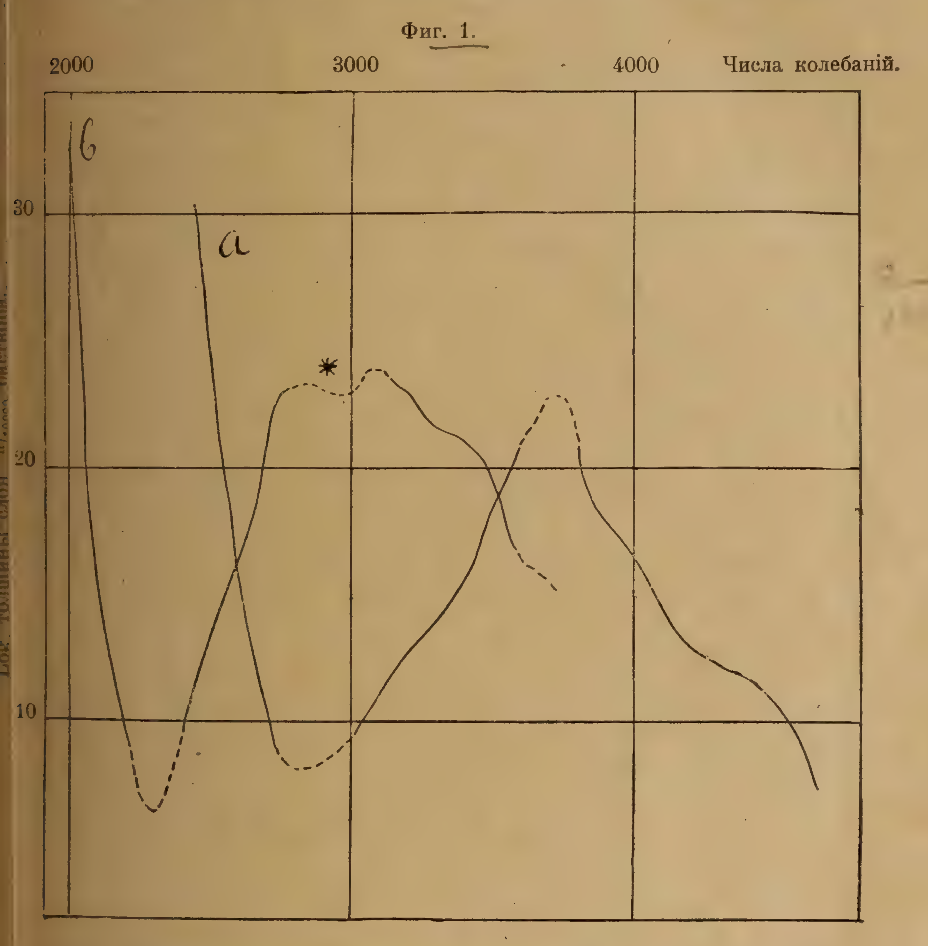
Такъ какъ оба эти тѣла (ангидрооснованіе и его кислотный аддуктъ) обладаютъ совершенно схожей избирательной абсорбціей,

[1]) См. протоколъ № 9, засѣд. отд. Ж. Р. Х. О., *1913*, **45**, 1866. Подробности будутъ опубликованы въ особомъ сообщеніи.

[2]) То же взаимоотношеніе существуетъ и у соотвѣтствующихъ аминоазотѣлъ (Гантшъ, B. **46**, 1537). Совершенно аналогичное наблюденіе было сдѣлано Г. Эбертомъ для одного алдегида, полученнаго изъ пиридиноваго красителя. (Dr. Ing-Dissertation. Дрезденъ, *1913*, стр. 75 и табл. II).

то, можно предполагать, что и причина избирательнаго поглощенія въ обоихъ этихъ случаяхъ обуславливается сходными обстоятельствами; другими словами хромосостояніе обоихъ соеди-

Фиг. 1.



a = пара-диметиламинобензилиденфенилиминъ въ эфирѣ $^{n}/_{100}$ и $^{n}/_{1000}$
b = гидробромидъ пара-диметиламинобензилиденфенилимина въ уксусномъ ангидридѣ $^{n}/_{100}$
[обозначенная звѣздочкой выемка, обусловлена диссоціацiей гидробромида на HBr и ангидрооснованіе].

неній отличается только факторомъ интенсивности, точно также какъ въ раньше упомянутыхъ примѣрахъ изъ ряда фуксона и фуксонимонія. Если бы мы пытались эти факты выразить хиноиднымъ строеніемъ (не смотря на то, что растворъ ангидроосно-

ванія безцвѣтенъ или почти безцвѣтенъ), то единственно возможной является слѣдующая формула [1])

$$(CH_3)_2\overset{V}{N} = \langle\,\rangle = CH - \overset{II}{N} - C_6H_5\,.$$

Но если бы только группировка

$$N = C\langle\,\rangle C = CH -$$

являлась опредѣляющей окраску, то мы не могли бы объяснить себѣ, почему кислотный аддуктъ, содержащій ту же группу, окрашенъ интенсивнѣе. Ясно, что здѣсь разница только въ степени [2]) хромосостоянія и что объяснить послѣднее хиноидная теорія также мало въ состояніи, какъ и карбоніевая теорія.

Изъ сравненія строенія вышеупомянутаго тѣла со строеніемъ аурамина, фениламурамина и ацетилаурамина [3])

$$(CH_3)_2N = C_6H_4 = CH = \underset{H}{N} - C_6H_5 \quad \cdots X \qquad ^{4)}$$

$$\begin{matrix}(CH_3)_2N = C_6H_4 \\ (CH_3)_2N = C_6H_4\end{matrix} > C = \underset{H}{N} - C_6H_5 \quad \cdots X \qquad ^{4)}$$

---

[1]) Что и сдѣлалъ Гантшъ для аналогичныхъ азотѣлъ (Ber., 46, 1537 работа эта появилась въ печати, когда мое изслѣдованіе было закончено). Но если бы мы послѣдовали примѣру Гантша, т. е., на основаніи избирательнаго поглощенія приписывали бы соединеніямъ хиноидное строеніе, то мы должны были бы также и многія другія избирательно поглощающія тѣла формулировать аналогично: такъ, напримѣръ, и анилинъ и фенолъ должны были бы имѣть хиноидную формулу, такъ какъ и эти тѣла имѣютъ полосу поглощенія, которая обладаетъ почти такимъ же „постоянствомъ“ (персистенціей) какъ и самъ хинонъ. Но такъ какъ хиноидная формулировка во многихъ случаяхъ невозможна, то причину избирательнаго поглощенія надо искать не въ хиноидномъ строеніи, а въ другой общей всѣмъ этимъ тѣламъ особенности строенія.

[2]) Также $C_6H_5CH = NC_6H_5$ и $(C_6H_5)_2C = NC_6H_5$ поглощаютъ избирательно, но только очень слабо. Кривыя ангидрооснованій и солей находятся въ похожемъ отношеніи другъ къ другу (исключая іодидовъ, которые всегда показываютъ отклоненія).

[3]) Мы даемъ здѣсь формулы (пользуясь Гебгардовскимъ методомъ изображенія), которыя впослѣдствіи будутъ обоснованы.

[4]) Скобкой у $\frac{N}{H}$ мы хотѣли выразить взглядъ, что въ образованіи „аммоніевой“ валентности участвуютъ какъ N- такъ и H- атомы.

мы убѣждаемся, что въ фіолетовомъ ацетилопроизводномъ мы имѣемъ дѣло только съ усиленіемъ хромосостоянія въ сравненіи съ фенил-, метил-, водородопроизводными, съ одной стороны, и алкилидениминами, съ другой стороны: въ то время какъ у H-, CH_3-, C_6H_5-, $NO_2C_6H_4$- производныхъ проявленіе щелочной валентности [1]) азотнаго атома все еще болѣе или менѣе оказываетъ вліяніе на X, такое вліяніе въ ацетиловомъ производномъ почти исключено [2]). Аніонъ не можетъ болѣе насытить свой силовой потокъ аммоніевой валентностью азотнаго атома, стремится достигнуть насыщенія своихъ валентныхъ силъ у другихъ атомовъ молекулы и вынуждаетъ радикалъ перейти въ хромосостояніе, которое мы для даннаго случая обозначили хромоніевымъ.

Ту же правильность передвиженія абсорбціи мы наблюдаемъ [3]), напр., у пиридиніевыхъ солей. Если мы сравнимъ кривыя абсорбціи растворовъ въ хлороформѣ или въ алкоголѣ водородо-, метило-, фенило-пиридиніевыхъ іодидовъ (см. фиг. 2), то мы видимъ, что замѣщеніе слабо положительнаго водороднаго атома метиловымъ или слабо отрицательнымъ фенильнымъ радикаломъ сопровождается постепеннымъ передвиженіемъ кривой къ красному концу спектра и въ сторону меньшихъ концентрацій.

Многія окрашенныя тѣла существуютъ въ твердомъ состояніи въ двухъ различно окрашенныхъ формахъ. Съ другой стороны, многія безцвѣтныя (или слабо окрашенныя) основанія и кислоты даютъ окрашенныя (или болѣе сильно окрашенныя) соли. Оба эти, безъ сомнѣнія родственныя, явленія разсматривались многими изслѣдователями какъ факты, говорящія въ пользу хиноидной теоріи. Такъ, напр., принималось, что нитрофенолы при солеобразованіи переходятъ въ хиноидныя тѣла.

---

[1]) „Alkalivalenz“ представляется намъ удачнымъ обозначеніемъ такъ называемой пятой валентности „пятиатомнаго“ азота.

[2]) Извѣстно, что группа ацетила индуцируетъ у азота кислотныя свойства.

[3]) Доложено на засѣданіи Отд. X. Р. Ф.-Х. О. Протоколъ № 2, *1914* г. (Ж. Р. Х. О., **46**, 183). Подробности въ особомъ сообщеніи.

Изслѣдованіемъ арил-пиридиніевыхъ производныхъ я занялся еще въ декабрѣ 1910 г. по предложенію проф. Dr. Ing. Вальтера Кёнига въ лабораторіи органической химіи Дрезденскаго Политехникума. Считаю своимъ долгомъ принести здѣсь свою сердечную признательность за вниманіе и доброжелательность, какъ профессору Кёнигу, такъ и профессору Dr. Эрнсту фонъ Мейеру, директору лабораторіи. Профессору Кёнигу, я особенно обязанъ за чтеніе моихъ нѣмецкихъ рукописей и нѣкоторыя указанія.

$$\begin{matrix}O \\ O\end{matrix}\!\!>N - C_6H_4 - OH \rightarrow \begin{matrix}O \\ NaO\end{matrix}\!\!>N = C_6H_4 = O.$$

Фиг. 2.

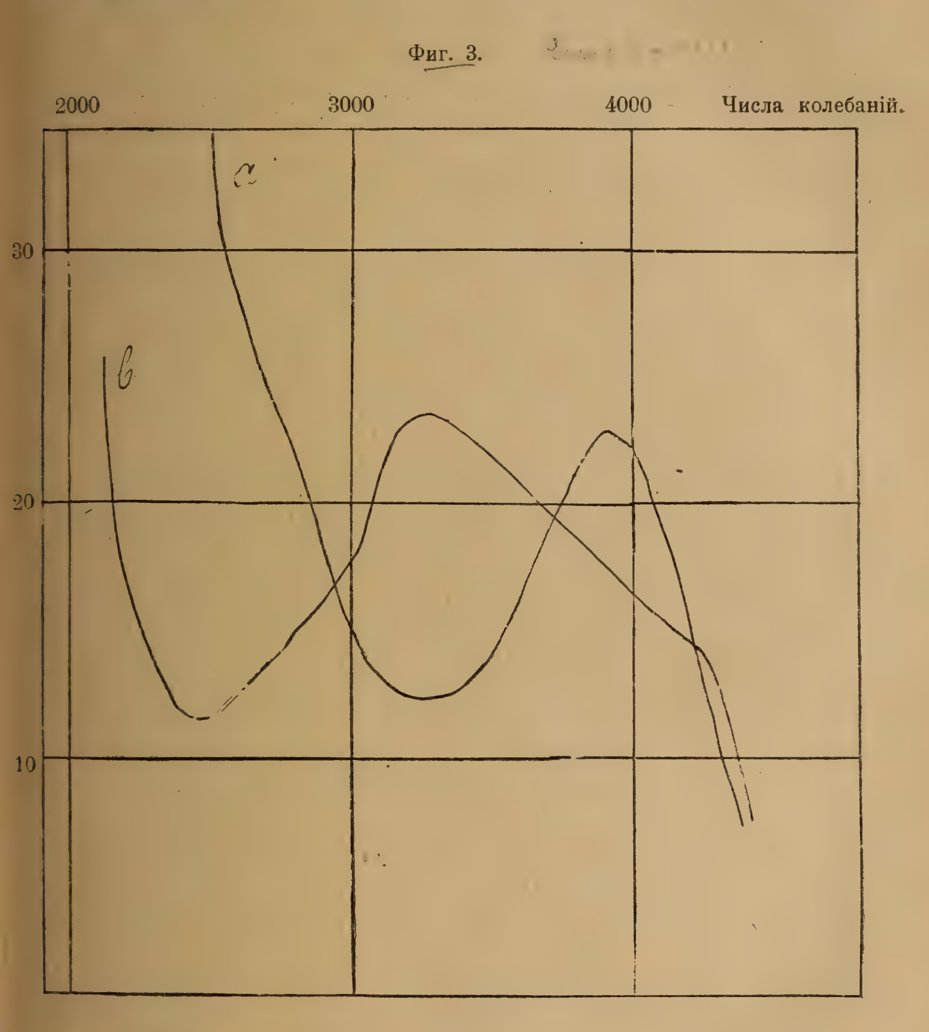
a. $H—NC_5H_5 \sim\sim J$ въ хлороформѣ (по Гантшу).
b. $CH_3—NC_5H_5 \sim\sim J$ въ хлороформѣ (по Гантшу).
c. $C_6H_5—NC_5H_5 \sim\sim J$ въ хлороформѣ.
α. $CH_3—NC_5H_5 \sim\sim J$ въ алкоголѣ (по Гантшу).
β. $C_6H_5—NC_5H_5 \sim\sim J$ въ алкоголѣ.
I. $C_6H_5—NC_5H_5 \sim\sim J$ въ нитробензолѣ при 150° ($^n/_{100}$).
II. $[C_6H_5—NC_5H_5 \sim\sim J + SnJ_4]$ въ ацетангидридѣ ($^n/_{200}$),

Если же мы сравнимъ кривыя поглощенія этихъ тѣлъ [1]) (см. фиг. 3), то мы увидимъ, что при солеобразованіи происходитъ только передвиженіе спектра поглощенія къ красной

[1]) Baly, Toock, Marsden. Journ. Chem. Soc., **97**, 571.

сторонѣ (совершенно также какъ при солеобразованіи тѣла $(CH_3)_2\ N—C_6H_4—CH=N—C_6H_5$); мы видимъ, что при солеобразованіи происходитъ не образованіе новаго состоянія,

Фиг. 3.



a = пара-нитрофенолъ въ нейтральномъ растворѣ.
b = пара-нитрофенолъ въ щелочномъ растворѣ (по Бэли[1]).

какъ это принимаетъ хиноидная теорія, а только усиленіе уже прежде существовавшаго хромосостоянія.

---

[1]) См. Smiles-Herzog. Chem. Konstitution u. physik. Eigenschaften, стр. 412.

Паули, Шюбель и Локеманъ [1]) изучали эффектъ солеобразованія и реакціонную способность ОН и С=О-группъ у оксибензалдегидовъ и пришли къ тому же результату: „взглядъ, что съ появленіемъ видимой абсорбціи происходитъ хиноидная перегруппировка совершенно не выдерживаетъ критики; при солеобразованіи происходитъ исключительно усиленіе состоянія предопредѣленнаго своеобразнымъ распредѣленіемъ валентныхъ силъ“.

Съ другой стороны такія объясненія хиноидной перегруппировкой наталкиваются во многихъ случаяхъ на большія, чисто формальныя трудности. Какъ должны мы, основываясь на этой теоріи, объяснить, напр., существованіе двухъ формъ одинаковаго состава (желтой и красной) у каліевой соли три-бром-мета-динитрофенола [2]) или у 2,5-диметокси-α-ціанокоричнаго эфира [3])?

$$(CH_3O)_2C_6H_3CH = CHC\begin{cases} CN \\ COOC_2H_5 \end{cases}$$

(устойчивое — желтаго, неустойчивое — оранжеваго цвѣта).

Особенно важными представляются намъ изслѣдованія Бэли [4]) нитроанилиновъ. Онъ нашелъ, 1) что кривыя абсорбціи какъ мета-нитроанилина, такъ, и мета-нитродиметиланилина имѣютъ совершенно тотъ же характеръ, что и кривыя пара-нитроанилина и пара-нитродиметиланилина, и 2) что полосы появляются здѣсь при совершенно другихъ концентраціяхъ, чѣмъ у хиноновъ (около О,1н). Но кромѣ того, сравнивая между собой кривыя поглощенія, полученныя Бэли, мы приходимъ еще къ другому важному выводу: у нитрофеноловъ и ихъ солей полосы поглощенія появляются при тѣхъ же концентраціяхъ, что и у мета-нитроанилина и мета-нитродиметиланилина (и пара-производныхъ); всѣ они совершенно подобны, только различно сдвинуты къ красной сторонѣ спектра, сильнѣе всего у фенолята натрія.

Такимъ образомъ, въ данномъ случаѣ опять [5]) изъ одного и того же скелета атомовъ мы можемъ получать замѣщенныя про-

---

[1]) Lieb. Ann., **383**, 335.

[2]) Hantzsch. Ber., **40**, 33 *(1907)*.

[3]) Kauffmann und E. Meyer: Kauffmann, Valenzlehre, стр. 512 и 488.

[4]) Baly, Toock u. Marsden, Jour. ch. Soc. **97**, 571; ср. Ley, Farbe und Konstitution, стр. 91 и 157.

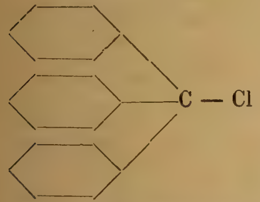
[5]) Ср. раньше стр. 70 и 71.

изводныя, обладающія сходными спектрами поглощенія, несмотря на большую разницу въ характерѣ замѣщающихъ группъ (NO_2 и NR_2, NO_2 и OH, ONa). Это убѣждаетъ насъ, что главную причину окраски надо искать въ своеобразномъ взаимодѣйствіи этихъ группъ, причемъ абсорбціонный эффектъ обусловливается свойствами скелета соединяющаго обѣ эти группы.

D. Хинокарбоніевая теорія.

Сторонники хиноидной теоріи пытались между тѣмъ, соотвѣтственно видоизмѣняя, сдѣлать ее примѣнимой и къ такимъ тѣламъ, гдѣ она по формальнымъ соображеніямъ казалась неприложимой, какъ, напр., для солей трифенилкарбинола [1]). Они принимали, что въ такихъ случаяхъ характеристикой окрашенной формы должны считаться двѣ параллельно расположенныя двойныя связи. Этой quasi хиноидной (скорѣй хинолоидной) теоріи, которая была развита Керманомъ и Вентцелемъ и которую особенно защищалъ Гомбергъ, было дано имя хинокарбоніевой теоріи, при чемъ предполагалось, что основныя свойства радикала сосредоточены опять въ одномъ углеродномъ атомѣ (впрочемъ съ оговоркой „insofern es überhaupt möglich ist, die basische Natur eines komplexen Salzes auf ein einziges Atom eines Moleküls zurückzuführen“ [2]). Такимъ образомъ пришли, напр. для трифенилметилхлорида, къ слѣдующимъ двумъ формуламъ:

бензоидная форма | хинокарбоніевая форма



C = *C H Cl

нормальная, устойчивая, безцвѣтная имѣющая характеръ сложнаго эфира.

неустойчивая, только въ опредѣленныхъ растворителяхъ (SO_2 напр.) или въ аддуктахъ съ HX, MX, желтая, имѣющая характеръ соли.

---

[1]) Керманъ и Вентцель. Ber., **34**, 3815 *(1901)*; Байеръ. Ber., **38**, 587 *(1905)*; Гантшъ. Ber., **39**, 2478 *(1906)*; Шмидлинъ. Ber., **40**, 4183 *(1907)*.

[2]) Lieb. Ann., **376**, 183.

Хинокарбоніевая теорія была распространена также и на другія группы тѣлъ [1]), какъ напр. циклическія соединенія типа

(Azononium) и (Carbononium)

гдѣ X=N, O или S. Такъ, напр., соли ксантгидрола, существующіе въ безцвѣтной и окрашенной формѣ, формулировались слѣдующимъ образомъ:

безцвѣтная форма окрашенная форма

Сюда же относятся родственныя, но болѣе тонко разработанныя представленія Гантша [2]) о „хиноидномъ" (какъ онъ выражается) строеніи окрашенныхъ формъ пиридиніевыхъ, хинолиніевыхъ и акридиніевыхъ солей: согласно Гантшу въ данномъ случаѣ причиной появленія окраски или усиленія абсорбціи является перемѣщеніе аніона въ другую связывающую сферу и образованіе параллельно расположенныхъ двойныхъ связей, какъ это видно изъ слѣдующихъ напр. его формулъ

N.... CH_3 — X

бензоидная форма

X, H, C......N — CH_3

хиноидная форма (аніонъ находится въ связывающей сферѣ углероднаго атома, принадлежащаго пиридиновому кольцу)

или

---

[1]) Gomberg и Cone. Lieb. Ann., **376**, 183 *(1910)*; **370**, 142; **371**, 288 *(1909)*. Cp. Kehrmann. Lieb. Ann., **372**, 287 *(1909)*.

[2]) Ber., **44**, 1783, хотя Гантшъ особенно подчеркиваетъ (возражая Гомбергу): „alle insbesondere auch die Acridiniumsalze seien echte Ammonium Salze also keine Karboniumsalze".

```
R     X                    R
 \   /                     |
   C                       C
  / \                     / \
C6H4  C6H4             C6H4  C6H4 — X
  \  /                    \  .
   N                       N
   |                       |
   R                       R
```

Послѣдняя формула особенно напоминаетъ хинокарбоніевыя формулировки Гомберга, такъ какъ X можетъ быть здѣсь связанъ не иначе, какъ съ углероднымъ атомомъ бензольнаго бокового ядра:

```
 | /X
 C
/ . \H
```

Въ какомъ отношеніи находятся подобныя формулировки къ современнымъ взглядамъ на ослабленные электроны, какъ принципъ дающій окраску, объ этомъ мы не находимъ никакихъ указаній.

Выступая противъ хинокарбоніевой формулы, поскольку она пытается выразить состояніе цвѣтности [1]), мы должны признать и оттѣнить вмѣстѣ съ тѣмъ цѣнность допущенія Кермана и Гомберга, что и другіе углеродные атомы трифенилметиловаго радикала, главнымъ образомъ, пара стоящіе атомы бензольныхъ колецъ, могутъ участвовать въ насыщеніи аніона, формально связаннаго съ такъ наз. центральнымъ углероднымъ атомомъ. Это положеніе имѣетъ для насъ особенно важное значеніе, такъ какъ оно является одной изъ предпосылокъ, положенныхъ въ основу нашей теоріи электронной конкурренціи, какъ причинѣ состоянія цвѣтности. Все настоящее сообщеніе является какъ бы введеніемъ къ изложенію этой теоріи. Мы постараемся ниже привести соображенія, говорящія въ пользу вышеупомянутаго положенія.

Главнымъ доводомъ въ пользу хинокарбоніевой теоріи Гомбергъ [2]) считалъ наблюденіе, что AgCl дѣйствуетъ на пара-бромзамѣщенные трифенилкарбинолхлориды, растворенные въ SO_2, замѣщая атомъ брома хлоромъ. Подобную же реакцію давали

---

[1]) Мы упомянемъ уже здѣсь, что Керманъ-Гомберговской, собственно хинолоидной формулѣ, какъ формулѣ соотвѣтствующей предѣльному состоянію, должно соотвѣтствовать не окрашенное соединеніе. Ср. Форлендеръ и Мумме. Ber., **36**, 1482 *(1903)* и Кауффманнъ, Valenzlehre, стр. 475.

[2]) Ber., **40**, 1847, 1862; **42**, 406 *(1909)*.

съ избыткомъ сѣрнокислаго серебра сѣрнокислый три-пара-бромтрифенилметилъ, пара-бромъ-замѣщенные соли ксантенола [1]) и другiе аналогичныя галоидопроизводные. Важнымъ при этомъ является то обстоятельство, что съ серебромъ реагируютъ только пара-стоящiе атомы галоида, орто-стоящiе же совершенно не реагируютъ [2]). Затѣмъ найдено было, что галоиды не реагируютъ также въ соединенiи $(Cl . C_6H_4)_3C\text{-}OC_2H_5$.

Противъ этихъ опытовъ и выводовъ выступилъ А. Е. Чичибабинъ [3]). Произведя нѣсколько опытовъ, онъ пришелъ сперва къ совершенно противуположнымъ результатамъ и высказалъ мнѣнiе, что атомы брома, находящiеся въ пара-положенiи совершенно лишены реакцiонной способности и поэтому изомерiя галоидозамѣщенныхъ трифенилхлорметановъ является мало вѣроятной [4]). Къ подобнымъ же выводамъ пришелъ и Байеръ [5]) главнымъ образомъ при изслѣдованiи двойныхъ солей съ хлорнымъ желѣзомъ три-*п*-бромтрифенилметилхлорида и три-*п*-хлортрифенилметилбромида. Найденное Чичибабинымъ и Байеромъ различiе въ реакцiонной способности атомовъ хлора и брома въ этихъ соединенiяхъ Гомберговская формула

$$>C=\langle\quad\rangle{}^{*}C{<}^{Cl}_{Br}$$

объяснить не была въ состоянiи, что могло бы быть разсматриваемо какъ важное основанiе противъ хинокарбонiевой формулировки. Мы говоримъ „могло бы“, такъ какъ опыты Гомберга настолько убѣдительны [6]), что является предположенiе о возможности объясненiя противуположныхъ результатовъ Чичибабина

---

[1]) Gomberg. и Cone, Lieb. Ann., **370**, 142 *(1909)*.

[2]) Am. Ch. Journ., **32**, 531 *(1911)*.

[3]) Ber., **40**, 3965 *(1907)*. Ж. Р. Х. О., **39**, 1159 *(1907)*.

[4]) Противъ чего успѣшно возразилъ Гомбергъ, опубликовавъ новыя данныя. Ber., **42**, 406 *(1909)*.

[5]) Ber., **40**, 3080 *(1907)*. Ср. также Ber., **35**, 1191 *(1902)*; **38**, 569, 1156 *(1905)*, о пара-iодпроизводныхъ сульфатахъ, на что отвѣтилъ Гомбергъ. Ber., **40**, 1847, также Гантшъ. Ber., **39**, 2478.

[6]) Ber., **42**, 406. Гомбергъ приводитъ даже проценты изомеризацiи: при комнатной температурѣ и быстрой кристаллизацiи происходитъ только незначительная изомеризацiя, въ то время какъ при 50° — 55° и медленной кристаллизацiи она доходитъ до 85%. Затѣмъ Ber., **39**, 3274; **40**, 1817. Слѣдуетъ отмѣтить, что объ этихъ важныхъ опытахъ Гомберга во многихъ спецiальныхъ изслѣдованiяхъ даже не упомянуто, напр., у Кауффманна. Valenzlehre, *1911*, у S. Smiles, Chemische Konstitution und physik. Eigenschaften, bearbeitet und herausgegeben von R. Herzog, *1914* (см. стр. 369).

и Байера измѣненіемъ условій опыта [1]) или неудачной постановкой его. И дѣйствительно, позднѣйшіе опыты Чичибабина [2]) заставили его измѣнить свой взглядъ.

Послѣ повторенія опытовъ Гомберга Чичибабинъ не только призналъ необходимость допущенія изомеризаціи галоидо-замѣщенныхъ трифенилхлорметана [3]), но и высказалъ мнѣніе, что наблюдаемая подвижность, находящихся въ *п*-положеніи галоидныхъ атомовъ должна находиться въ связи съ окрашеннымъ состояніемъ. При этомъ онъ отмѣтилъ, что эта изомеризація протекаетъ медленно и высказалъ мнѣніе, что установленіе равновѣсія между окрашенной и неокрашенной формой и изомеризація — два независимыхъ процесса. Хотя А. Е. Чичибабинъ пришелъ такимъ образомъ къ выводу схожему съ взглядомъ автора [4]), но все же, полагая, что эти два процесса независимы, „между собой не связаны" [5]), онъ не сдѣлалъ попытки разъяснить несомнѣнно существующую зависимость между этими обоими процессами.

Именно недостаточное разграниченіе этихъ двухъ разнородныхъ, но связанныхъ между собой, процессовъ было причиной

---

[1]) Авторъ изслѣдовалъ вліяніе уксуснаго ангидрида на хлористый трифенилметилъ, при чемъ получались различные результаты, хотя условія казались одинаковыми. Онъ могъ наблюдать, что кристаллы хлористаго трифенилметила, облитые уксуснымъ ангидридомъ, окрашивались въ ярко-желтый цвѣтъ, при чемъ получался ярко-желтый растворъ, который при нагрѣваніи принималъ даже коричневатый оттѣнокъ. Если выкристаллизовывать соль при высокой температурѣ, то получаются желтые четырехугольные пластиночки, но они послѣ отсасыванія, положенные на пористую пластинку, моментально вывѣтриваются и при этомъ обезцвѣчиваются (только въ одномъ мѣстѣ, гдѣ соль была быстро отжата, осталась она желтой). Эти желтые растворы въ уксусномъ ангидридѣ дѣлаются безцвѣтными при прибавленіи въ небольшомъ количествѣ эфира или въ большомъ количествѣ бензола. При повтореніи этихъ опытовъ съ другимъ вновь выписаннымъ уксуснымъ ангидридомъ, получались только безцвѣтные или слабо-желтые растворы, которые при нагрѣваніи принимали ярко-желтый цвѣтъ. Но при охлажденіи эта окраска опять исчезла. Авторъ предполагаетъ изслѣдовать эти измѣненія поглощенія спектрографически.

[2]) Изслѣдованія по вопросу о трехатомномъ углеродѣ и строеніи простѣйшихъ окрашенныхъ производныхъ трифенилметана. Москва, *1912*.

[3]) Тамъ же, стр. 73 — 77 и 239 — 242.

[4]) „Halochromie vom Standpunkte des electronischen Konkurrenzprinzips". Dr. Ing.-Dissertation, Дрезденъ *1913*. При составленіи этого изслѣдованія монографія А. Е. Чичибабина: „Изслѣдованія по вопросу о трехвалентномъ углеродѣ" мнѣ не была, къ сожалѣнію, извѣстна.

[5]) Изслѣдованія по вопр. о трехат. углеродѣ, стр. 74.

разногласій въ этомъ вопросѣ, выразившихся съ одной стороны въ переоцѣнкѣ Керманъ-Гомберговской формулы, а съ другой стороны въ недостаточной оцѣнкѣ значенія наблюденія Гомберга о подвижности находящихся въ пара-положеніи атомовъ галоида.

Необходимо различать, съ одной стороны, (α.) валентную изомеризацію (Valenzisomerie) слабо поглощающей формы въ форму, обладающую болѣе сильной абсорбціей, которую мы назовемъ хромоніевой формой. Процессъ этотъ для трифенилметил-производныхъ мы представимъ схемой α.

α. ⬡—C(R)(Cl)—⬡-Br ⇄ ⬡—C(R)(Cl)—⬡-Br

Карбоніевая форма [1] (A) Хромоніевая форма [1] (B)

Онъ обусловливается вліяніемъ растворителя или другихъ тѣлъ, какъ напр. HCl, $SnCl_4$, или измѣненіемъ температуры [2]). Основанія для такой формулировки вытекаютъ не только изъ ниже приведенныхъ соображеній. Въ особомъ сообщеніи мы постараемся привести еще и другіе доводы въ пользу нашего взгляда.

Другимъ процессомъ (β) является изомеризація одной хромоніевой формы (B) въ другое хромоніевое соединеніе (C), являющаяся слѣдствіемъ обмѣна между іоногеннымъ атомомъ галлоида и неіоногеннымъ галлоидомъ бензольнаго ядра. (См. схема β).

β. ⬡—C(R)(Cl)—⬡-Br ⇄ ⬡—C(R)(Br)—⬡-Cl [3])

(B) (C)

---

[1]) Отношеніе между этими формулами можетъ быть формулировано слѣдующимъ образомъ: проявленіе углеродомъ основныхъ свойствъ, карбоніевой валентности, не обусловливаетъ еще появленія окраски; только съ переходомъ іоногенной связи въ „мостиковую“, какъ выразился Гебгардъ, съ образованіемъ хромоніевой формы являются условія для хромосостоянія.

[2]) Горячіе растворы въ уксусномъ ангидридѣ окрашены гораздо интенсивнѣе, чѣмъ холодные (явленіе обратимо).

[3]) Третьей послѣдующей реакціей является изомеризація формы (C) въ соотвѣтствующую карбоніевую форму (D)

⬡—C—⬡—Cl
 ⋮
 Br

Эта изомеризація принадлежитъ къ реакціи α-схемы.

Весь имѣющійся для выясненія этихъ вопросовъ экспериментальный матеріалъ мы должны раздѣлить соотвѣтственно этому на двѣ группы.

Къ типу α-изомеризаціи относятся случаи, гдѣ безцвѣтные трифенилметилкарбинолы, хлориды и другія аналогичныя безцвѣтныя или слабоокрашенныя соли при нѣкоторыхъ условіяхъ переходятъ въ болѣе окрашенныя соли. Такія соли съ некомплекснымъ аніономъ при извѣстной постановкѣ опыта [1]) могутъ быть даже изолированы, какъ напр. $[(C_6H_5)_3]_2SO_4$ [2]) — ярко красная, $(C_6H_5)_3C—ClO_4$ [3]) красная и желто-коричневая формы, затѣмъ n-$CH_3 . C_6H_4 . (C_6H_5)_2C—ClO_4$ — коричнево-желтые, n-$(CH_3C_6H_4)_3C—ClO_4$ — съ фіолетовымъ отливомъ, n-$Cl . C_6H_4(C_6H_5)_2C—ClO_4$—красные, n-$Br . C_6H_4(C_6H_5)_2C—ClO_4$— красные кристаллы. Необходимо допустить, что эти измѣненія абсорбціи стоятъ въ непосредственной связи съ измѣненіями состоянія радикала. Измѣненія эти мы выразили вышеприведенной схемой α.

Проявляемая здѣсь наклонность къ образованію различно окрашенныхъ формъ является однимъ изъ часто встрѣчающихся характерныхъ свойствъ галохромныхъ солей. Параллельно съ переходомъ въ болѣе окрашенную форму идетъ повышеніе реакціонной способности, іоногенности неорганическаго радикала связаннаго съ органическимъ радикаломъ, являющимся носителемъ окраски. Мы должны затѣмъ принять, что это превращеніе органическаго галохромнаго радикала въ болѣе окрашенную форму, напр. при раствореніи трифенилхлорметана въ жидкомъ сѣрнистомъ или уксусномъ (при болѣе высокой температурѣ) ангидридѣ, или напр. при раствореніи арилпиридиніевыхъ іодидовъ и другихъ аналогичныхъ солей въ хлороформѣ, совершается съ большой скоростью. При раствореніи мы получаемъ сразу окрашенныя растворы, которыя впослѣдствіи свою окраску не мѣняютъ (при постоянной температурѣ).

Совершенно отличенъ отъ этого α-процесса второй процессъ β-изомеризаціи, напр., пара-бромзамѣщеннаго хлорида въ парахлорзамѣщенный бромидъ. Изъ изслѣдованій Гомберга мы должны заключить, что этотъ процессъ протекаетъ очень медленно,

[1]) Особенно важнымъ условіемъ является полное отсутствіе влажности.

[2]) Гомбергъ и Коне. Ber., **37**, 3543 *(1904)*.

[3]) К. А. Гоффманнъ и Кирмрейтеръ. Ber., **42**, 4858 *(1909)*: Гомбергъ и Коне. Lieb. Ann., **370**, 194 *(1909)*.

гораздо же быстрѣе при повышенной температурѣ (при 50° напр.), Такъ, напр., изъ раствора монобромтрифенилметилхлорида въ сѣрнистомъ ангидридѣ можно было осадить (въ видѣ AgBr) по прошествіи

1/8	дня	только	2,37%	брома	бензольнаго	ядра
1	„	„	4,22%	„	„	„
79	дней	„	12,8%	„	„	„
144	„	„	12,4%	„	„	„

вмѣсто вычисленныхъ 22,37%.

Къ тому же типу β-изомеризаціи необходимо отнести изомеризацію хлорбромидовъ дибензалацетона и другихъ родственныхъ съ нимъ изслѣдованныхъ Ф. Штраусомъ [1]) соединеній (схема VI)

Эта реакція соотвѣтственно нашимъ взглядамъ можетъ быть выражена схемой VII.

VI. $R_2C\langle{}^{Cl}_{Br} \rightleftarrows R_2C\langle{}^{Cl}_{Br}$

VII. $C_6H_5{-}CH{=}CH{-}C(Br)(Cl){-}CH{=}CH{-}C_6H_5 \rightleftarrows C_6H_5{-}CH{=}CH{-}C(Cl)(Br){-}CH{=}CH{-}C_6H_5$

Хотя такимъ образомъ эта β-изомеризація является совершенно другимъ процессомъ, чѣмъ α-изомеризація болѣе слабо абсорбирующей формы въ болѣе сильно абсорбирующую, но эти два процесса находятся все же въ близкой связи между собой. А именно, β-изомеризація только тогда можетъ протекать съ измѣримой скоростью, когда молекула находится въ хромоніевомъ состояніи (В). Слабо абсорбирующія формы парабром-производныхъ трифенилметилхлорида не способны къ β-изомеризаціи, какъ это вытекаетъ изъ имѣющихся до сихъ поръ наблюденій, и только у болѣе сильно абсорбирующей формы, каковая содержится въ растворахъ въ сѣрнистомъ ангидридѣ, атомъ галоида ядра получаетъ нѣкоторую подвижность. Реакціонная способность атома брома въ бензольномъ ядрѣ можетъ быть разсматриваема, поэтому, какъ косвенное доказательство въ пользу хромоніевой формулы (В), для которой характернымъ является то, что іоногенный радикалъ

[1]) Lieb. Ann., **370**, 315 *(1909)*; **374**, 40 — 90, 121.

аніона находится не только въ связи съ метаннымъ углероднымъ атомомъ, но посылаетъ свои валентныя линіи и другимъ углероднымъ атомамъ ($C\beta$, $C\delta$, $C\xi$, пара-стоящимъ С-атомамъ бензольныхъ ядеръ и т. д.).

Этотъ взглядъ находитъ себѣ подтвержденіе въ новыхъ чрезвычайно важныхъ изслѣдованіяхъ Ф. Штраусса [1]). Этотъ ученый установилъ, что кето-хлориды ненасыщенныхъ кетоновъ при озонномъ расщепленіи и окисленіи реагируютъ такъ, какъ будто бы іоногенный Х—атомъ былъ связанъ съ $C\beta$- или $C\delta$-атомомъ. Основываясь на такомъ наблюденіи, онъ счелъ необходимымъ дать этимъ тѣламъ и ихъ производнымъ новыя структурныя формулы. Такъ напр. кетохлоридамъ дибензалацетона и дициннаменилацетона онъ приписалъ слѣдующія формулы:

$$C_6H_5-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}H}-CH=CCl-CH=CH-C_6H_5$$

$$C_6H_5-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}H}-CH=CH-CH=CCl-CH=CH-CH=CH-C_6H_5$$

Такимъ образомъ, является доказаннымъ, что карбинолхлориды могутъ изомеризироваться:

$$C_6H_5-CH=CH-CH=CH-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-CH=CH-CH=CH-C_6H_5$$

$$\downarrow$$

$$(C_6H_5-CH=CH-CH=CH-\underset{\displaystyle Cl}{C}(Cl)-CH=CH-CH=CH-C_6H_5)\ ^{2)}$$

$$\downarrow$$

$$C_6H_5-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}H}-CH=CH-CH=\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}-CH=CH-CH=CH-C_6H_5$$

Допущеніе совершенно аналогичной изомеризаціи безцвѣтнаго трифенилкарбинолхлорида въ окрашенную хромоніевую соль, является, поэтому, очень вѣроятнымъ.

---

[1]) Lieb. Ann., **393**, 275 *(1912)*.

[2]) Обозначенныя звѣздочкой линіи выражены пунктиромъ, за неимѣніемъ въ словолитнѣ соотвѣтствующихъ зигзагообразныхъ линеекъ.

$$\begin{array}{c} R \\ | \\ C_6H_5 - C - C_6H_5 \\ \vdots * \\ X \end{array} \qquad {}^{1})$$

(бензольные кольца: $CH \lessgtr \begin{smallmatrix} CH - CH \\ CH = CH \end{smallmatrix} \gtrless CH - C$)

$$\downarrow$$

$$\begin{array}{c} R \\ | \\ CH\langle \begin{smallmatrix} CH = CH \\ CH = CH \end{smallmatrix} \rangle CH = C - C_6H_5 \\ \vdots * \\ *\cdots\cdots X \cdots\cdots \end{array}$$

При помощи этой изомеризаціи Штраусу удалось произвести *послѣдовательную перегруппировку* [2]) обоихъ Cl-атомовъ центральнаго C-атома въ C_β или C_δ-положеніе. Такимъ путемъ ему удалось получить новые кетоны

$$C_6H_5 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH = CH - CH = CH - C_6H_5$$

$$C_6H_5 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH = CH - CH = CH - CH = CH - CH = CH - C_6H_5$$

Ходъ реакціи слѣдующій:

$$C_6H_5 - CH = CH - CO - CH = CH - C_6H_5 \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_5 - \underset{\underset{Cl}{|}}{CH} - CH = CCl - CH = CH - C_6H_5 \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_5 - \underset{\underset{OCH_3}{|}}{CH} - CH = CCl - CH = CH - C_9H_5$$

$$\downarrow$$

$$[C_6H_5 - \underset{\underset{OCH_3}{|}}{C} = CH - \underset{\underset{Cl}{|}}{CH} - CH = CH - C_6H_5 \text{ не было изолировано}]$$

$$\swarrow (!!) \qquad \searrow$$

$$C_6H_5 - \underset{OCH_3 \quad Cl}{C} - CH = CH - CH = CH - C_6H_5$$

$$\downarrow$$

$$C_6H_5 - \underset{\underset{(OCH_3)_2}{\|}}{C} - CH = CH - CH = CH - C_6H_5$$

$$\downarrow$$

$$C_6H_5 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH = CH - CH = CH - C_6H_5$$

$$\downarrow$$

$$[C_6H_5 - \underset{\underset{OCH_3}{|}}{C} = CH - \underset{\underset{OCH_3}{|}}{CH} - CH = CH - C_8H_5]$$

не доказано съ достовѣрностью

---

[1]) См. выноску [2]) на предыд. страницѣ.

[2]) Эта реакція для насъ особенно важна, такъ какъ здѣсь во всякомъ случаѣ необходимо принять перегруппировку, тогда какъ для реакціи образованія вышеупомянутыхъ кетохлоридовъ дибензилацетона и дициннаменилацетона изъ кетоновъ можно было бы допустить и непосредственное присоединеніе атома галлоида къ C_β- или C_δ- атомамъ.

Что же касается доводовъ Байера противъ взгляда Керманъ-Гомберга, то относительно нихъ необходимо замѣтить слѣдующее. Хотя Кауффманнъ [1]) и другіе изслѣдователи полагали, что этими „столь простыми опытами“ надъ комплексными солями съ $FeCl_3$ Байеру удалось „ясно показать“ несостоятельность хинокарбоніевой формулы, однако, эти опыты кажутся намъ далеко не убѣдительными. Во всякомъ случаѣ они совершенно не могутъ быть разсматриваемы какъ доводъ противъ допущенія существованія взаимоотношеній между іоногенно-связаннымъ X-радикаломъ и пара-стоящимъ углероднымъ атомомъ. Намъ извѣстны многія, имѣющія такое простое строеніе, тѣла, состоящія изъ радикаловъ обладающихъ совершенно различной реакціонной способностью, хотя казалось бы всѣ они, соотвѣтственно представленіямъ о формальной валентности, должны были бы находиться въ совершенно одинаковой связи. Такія соединенія, имѣющія одинаковый составъ, могутъ, диссоціируя, давать совершенно различные іоны. Вернеръ [2]) назвалъ это явленіе Jonisationsmetamerie, метамеріей іонизаціи. Такъ извѣстны, напр., два соединенія, которымъ соотвѣтствуетъ одна и таже молекулярная формула $Co(NH_3)_4Cl_2NO_2$, но въ одномъ случаѣ іоногенно связана NO_2—группа, въ другомъ случаѣ Cl—атомъ:

$$\left[{Cl \atop O_2N} Co(NH_3)_4\right]Cl \qquad \left[{Cl \atop Cl} Co(NH_3)_4\right]NO_2$$

краснаго цвѣта — зеленаго цвѣта

или напр.:

$$\left[{Cl \atop O_2N} Coen_2\right]SCN \qquad \left[{SCN \atop O_2N} Coen_2\right]Cl \quad и \quad \left[{SCN \atop Cl} Coen_2\right]NO_2,$$

краснаго — красно-коричневаго — коричнево-фіолетоваго цвѣта,

гдѣ en = этилендіаминъ.

Совершенно аналогично можно формулировать также и двойныя соли Байера:

$$[(ClC_6H_4)_3C](Br\,.\,FeCl_3) \quad и \quad [(BrC_6H_4)_3C](Cl\,.\,FeCl_3).$$

Развивая послѣднія соотвѣтственно взглядамъ Гебгарда и Кауффманна, мы получаемъ

---

[1]) Valenzlehre, стр. 475.

[2]) Ср. подробнѣе Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. *1909*, стр. 269 и сл.

VIII.

Такимъ образомъ, опыты Байера показали намъ только, что реакціонная способность комплекснаго аніона $[X . MeX_3]$ и галоиднаго атома бензольнаго ядра настолько различны, что реакція

$$\left[\begin{matrix} Br . R' \\ \quad\quad >C \\ R_2 \end{matrix}\right] \sim\sim Cl.FeCl_3 \rightarrow \left[\begin{matrix} Cl(FeCl_3) . R' \\ \quad\quad >C \\ R_2 \end{matrix}\right] \sim\sim Br$$

и послѣдующая реакція

$$\left[\begin{matrix} Cl . R' \\ \quad\quad >C \\ R_2 \end{matrix}\right] \sim\sim Br + FeCl_3 \rightarrow \left[\begin{matrix} Cl . R' \\ \quad\quad >C \\ R_2 \end{matrix}\right] \sim\sim Br.FeCl_3$$

является невозможной.

Такіе же отрицательные результаты дали изслѣдованія А. Е. Чичибабина [1]) надъ комплексными солями съ хлорнымъ оловомъ.

Слѣдующія соображенія придаютъ еще большую вѣроятность предположенію, что пара-стоящіе углеродные атомы бензольнаго кольца трифенилхлорметановъ находятся въ соотношеніи съ кислотнымъ радикаломъ X. Центральный С-атомъ находится подъ вліяніемъ негативирующихъ группъ, вслѣдствіи чего ему индуцируются отрицательныя функціи. Связь радикала X вслѣдствіи этого сильно ослаблена и въ извѣстныхъ условіяхъ онъ вынужденъ обратить свои остаточныя валентности къ другимъ мѣстамъ.

IX.

При этомъ мы должны имѣть въ виду прежде всего орто- и пара-положенія бензольнаго ядра. Эта наклонность къ изомеризаціи должна быть родственна общей наклонности къ перегруппировкѣ тѣхъ производныхъ феноловъ и ароматическихъ аминовъ, у которыхъ съ О-или N-атомомъ связанъ *отрицательный* радикалъ [2]):

---

[1]) Изслѣдованія по вопросу о трехатомномъ углеродѣ и т. д., стр. 233. Сравни также, стр. 69.

[2]) Сравни: Henrich, Theorien d. org. Chemie, 292—298.

(Схемы: O — X с бензольным кольцом → O — H, кольцо — X, или OH, кольцо, X, а также HN — X с кольцом)

где X можетъ быть = COOH,
SO_3H,
$CO.CH_3$,
$CO.C_6H_5$,
Br, Cl,
NO_2, NO,
OH,
$N=N-C_6H_5$ и т. д.

Общей формулой для такихъ перегруппировокъ является слѣдующая схема

$$\begin{matrix} E = E - E \\ | \quad\quad\quad | \\ H \quad\quad\quad X \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} E = E - E - H \\ | \\ X \end{matrix}$$

Похожія перегруппировки наблюдали Гантшъ, Шлейссигъ и Iегеръ [1]). Они нашли, что бромированные хлористыя соли діазонія (которыя также, какъ и соли азосоединеній, надо разсматривать какъ хромоніевыя соли) могутъ перегруппировываться въ хлорированные діазоній-бромиды:

$$Br_3C_6H_2 - \underset{\underset{N}{|||}}{N} - Cl \rightarrow ClBr_2C_6H_2 - \underset{\underset{N}{|||}}{N} - Br$$

Это стремленіе къ перегруппировкѣ растетъ съ повышеніемъ числа атомовъ брома, находящихся въ бензольномъ кольцѣ, при чемъ только орто- и пара-стоящіе атомы брома обмѣниваются съ атомами хлора, но никогда не стоящіе въ мета-положеніи. Повышеніе температуры ускоряетъ перегруппировку; въ алкоголѣ она происходитъ быстрѣе, чѣмъ въ водномъ растворѣ. Какъ показали изслѣдованія Гантша и Смита [2]) мы имѣемъ здѣсь дѣло дѣйствительно съ мономолекулярной реакціей.

---

[1]) Ber., **30**, 2337 *(1897)*.

[2]) Ber., **33**, 505 *(1900)*. Эта работа повидимому не была извѣстна А. Е. Чичибабину. Ср. Изсл. по вопросу о трехат. угл., стр. 76.

Совершенно аналогичными свойствами обладаютъ бромированные гидрохлориды анилина [1]).

Затѣмъ и въ изслѣдованiи Байера [2]) мы находимъ аналогичное наблюденiе: при нагрѣванiи три-пара-хлор- и три-пара-iод-трифенилкарбинола со смѣсью анилина и его гидрохлорида галоидные атомы бензольныхъ ядеръ обмѣниваются анилиновыми остатками:

$$(ClC_6H_4)_2 = C \begin{matrix} \diagup C_6H_4Cl \\ \diagdown OH \end{matrix} \rightarrow (ClC_6H_4)_2 = C \begin{matrix} \diagup C_6H_4Cl \\ \diagdown NH.C_6H_5 \end{matrix} \rightarrow$$

$$\rightarrow (C_6H_5NH\,.\,C_6H_4)_2 = C \begin{matrix} \diagup C_6H_4\,.\,NH\,.\,C_6H_5 \\ \diagdown Cl \end{matrix}$$

Въ пользу защищаемаго здѣсь взгляда говоритъ также наблюденiе, что трифенилметилмагнiйхлоридъ такъ реагируетъ, какъ будто бы онъ существовалъ въ двухъ формахъ: одной нормальной (β) и одной „хиноидной" (α) (эфирный и бензольный растворъ желтаго цвѣта). Послѣдняя первоначально образующаяся „α-форма", какъ ее назвалъ Шмидлинъ [3]) такъ реагировала съ алдегидами, что онъ приписалъ ей слѣдующую формулу

$$\begin{matrix} R \diagdown \\ R \diagup \end{matrix} C = \bigcirc \begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown MgCl \end{matrix} .$$

Видоизмѣняя ее соотвѣтственно нашимъ взглядамъ, мы получимъ

X. (R, R, C, H, MgCl — formula with dotted bond from R to MgCl)

---

[1]) Вегшейдеръ. Mon., **18**, 329 *(1897)*.

[2]) Ber., **38**, 587 *(1905)*. Для объясненiя этой реакцiи Байеръ непослѣдовательно (ср. l. c., 589) прибѣгъ все-таки къ хинокарбонiевымъ формулировкамъ. Процессъ этотъ онъ разсматриваетъ какъ рядъ бензоидныхъ и хиноидныхъ перегруппировокъ.

[3]) Schmidlin. Ber., **39**, 628, 4183 *(1906)*; **40**, 2316, 4183 *(1907)*. Gomberg. Ber., **40**, 1847. На это возразилъ Чичибабинъ: Ж. Р. Х. О., **39**, 1159 и Ber., **40**, 3965. Отвѣтъ Шмидлина: Ber., **41**, 426, 430. Противъ него опять Чичибабинъ: Ж. Р. Х. О., **41**, 1118 и Ber., **42**, 3469 *(1909)*, „Изслѣдованiя по вопросу о трехвалентномъ углеродѣ и т. д. *1912*. Послѣднее сообщенiе Шмидлина и Бануса. Ber., **45**, 3193 *(1912)*. Ср. также А. I. Горскiй. Ж. Р. Х. О. **45**, 1454 *(1913)*.

Совершенно аналогичными свойствами обладаетъ красная каліевая соль трифенилметила [1]): съ хлористымъ бензоиломъ она даетъ два изомерныхъ углеводорода. Является возможнымъ, что и здѣсь мы имѣемъ дѣло съ двумя формами:

$$(C_6H_5)_3C - Ka \quad \text{и} \quad (C_6H_5)_2C = C_6H_4 \langle {}^{H}_{*} \quad (\ast \ldots Ka \ldots \ast)$$

Тиффено и Делагъ [2]) показали, что той же тавтомерной реакціонностью обладаютъ и дифенилметилмагнійхлоридъ и бензилмагнійхлородъ. Послѣднее напр. магнійорганическое соединеніе реагируетъ какъ смѣсь слѣдующихъ двухъ тавтомерныхъ формъ

$$C_6H_5 - CH_2MgCl \rightleftarrows C_5H_5(H)(MgCl)=CH_2 \quad (38\% : 62\%)$$

Это наблюденіе было подтверждено недавними изслѣдованіями Шмидлина и Бануса [3]).

Хотя такимъ образомъ является весьма вѣроятнымъ, что радикалъ X посылаетъ свои силовыя линіи къ пара- и орто- положеннымъ углероднымъ атомамъ бензольныхъ ядеръ, но все-таки хинокарбоніевая теорія, какъ теорія основывающаяся на предположеніи, что строеніе окрашенныхъ и неокрашенныхъ формъ можетъ быть выражено предѣльными тавтомерными формулами, содержитъ въ себѣ всѣ недостатки хиноидной и карбоніевой теоріи. Резюмируемъ вкратцѣ результаты, къ которымъ мы пришли въ данномъ сообщеніи.

Противъ какихъ либо спекуляцій, построенныхъ на основныхъ свойствахъ углерода, противъ карбоніевой теоріи рѣшительнымъ образомъ говоритъ:

1) существованіе рядомъ съ ангалохроміей и хромоніевыми радикалами катгалохроміи и хромаци-радикаловъ;

2) возможность обращенія одного и того же скелета въ хро-

---

[1]) Hanriot и St. Pierre. Bull. (3), **1**, 774 *(1889)* и Gomberg и Cone. Ber., **39**, 2958 *(1906)*. Fosse. C. R., **145**, 196; Ср. также: B. **43**, 3472.

[2]) C. R., **137**, 573 *(1903)*. Чичибабинъ. Ber., **43**, 3472 *(1910)*.—Hell. Ber., **37**, 453 *(1904)*.

[3]) Ber., **45**, 3197 *(1912)*.

моніевый или въ хромаци-радикалъ въ зависимости отъ характера замѣщающихъ группъ.

Чрезвычайно важнымъ доводомъ противъ хиноидной является наблюденіе, что

3) при измѣненіи конституціонныхъ факторовъ абсорбція измѣняется „непрерывно". На основаніи абсорбціи, на основаніи реакціонной способности мы не можемъ указать, гдѣ начинается хиноидное, гдѣ кончается бензоидное состояніе молекулы. Проявляемая здѣсь пластичность радикала особенно ярко выражена въ существованіи хромоизомеріи, и хромотропіи. Одному и тому же радикалу (хромаци или хромоніевому) можетъ соотвѣтствовать большее число окрашенныхъ формъ, чѣмъ это могла бы предвидѣть хиноидная теорія.

4) Самымъ слабымъ мѣстомъ этихъ хиноидныхъ теорій являетса то, что онѣ пытаются найти причину окраски не въ какомъ либо общемъ принципѣ, который можно было бы распространить и на другіе классы тѣлъ, а довольствуются тѣмъ, что онѣ могутъ быть примѣняемы къ нѣкоторымъ группамъ соединеній по чисто формальнымъ соображеніямъ. Хиноидная теорія какъ бы забываетъ то обстоятельство, что многія тѣла, не являющіяся хинонами, обладаютъ абсорбціей, характеръ которой очень сходенъ съ абсорбціей хинона и бываетъ даже болѣе избирательнымъ (какъ напр. у диацетила, соли послѣдняго и ацетоуксуснаго эфира, анилина, фенолята натрія) и что съ другой стороны намъ извѣстны хиноны, которые не имѣютъ характерной полосы поглощенія (какъ напр. хлорбензохинонъ, 2, 6-дихлорбензохинонъ[1])) или только безцвѣтны (хинондииминъ[2])).

Мы приходимъ къ убѣжденію, что хиноидныя теоріи, какъ теоріи претендующія на объясненіе причины окраски, насъ удовлетворить не могутъ. Мы можемъ самое большее говорить въ опредѣленныхъ случаяхъ о возможной хиноидной структурѣ, въ томъ же смыслѣ какъ напр. о „пентаметиновой", о „семихи-

---

[1]) Kehrmann. Ber., **21**, 3315 *(1888)*; Journ. pr. Ch., **39**, 399; **40**, 257 *(1889)*; Hartley и Baly. Journ. Chem. Soc., **89**, 618 *(1906)*.

[2]) Вильштеттеръ и Пфаненштиль. Ber., **38**, 2244 *(1904)*; Вильштеттеръ и Мооре. Ber., **40**, 2672 *(1907)*; Вильштеттеръ и Пиккардъ. Ber., **41**, 1462 *(1908)*. Слѣдуетъ отмѣтить, что хиноны иногда способны существовать въ двухъ формулахъ. Напр., красный *o*-хинонъ извѣстенъ также и въ безцвѣтной модификаціи [Вильштеттеръ и Мюллеръ. Ber., **41**, 2580 *(1909)*; Гантшъ. Journ. pr. Chem., **82**, 546 (*1910*)].

ноидной“ структурѣ пиридиновыхъ красителей. Объясненіе окраски мы должны искать въ болѣе общихъ принципахъ, основывающихся не только на пристрастіи къ параллельно расположеннымъ двойнымъ связямъ. Вышеупомянутыя четыре главныхъ соображенія указываютъ намъ путь, по которому должно идти дальнѣйшее развитіе нашихъ взглядовъ на соотношеніе между абсорбціей и строеніемъ. Эта теорія должна считаться вмѣстѣ съ тѣмъ съ вышеприведенными фактами, указывающими на существованіе у окрашенныхъ карбинолхлоридовъ взаимоотношеній между аніономъ и парастоящими углеродными атомами бензольныхъ ядеръ. Съ другой стороны, должны быть приняты въ соображеніе также факты говорящіе въ пользу принятія взаимоотношеній аніона (или катіона) съ нѣсколькими атомами соотвѣтствующаго хромоніеваго (или хромаци—) радикала [1]). Другими словами въ основу формулъ должно быть положено понятіе о раздробленной валентности, изъ котораго вытекаетъ представленіе объ особомъ состояніи молекулы, отличномъ отъ состоянія соотвѣтствующаго предѣльнымъ формуламъ и нормальнымъ нераздробленнымъ валентнымъ связямъ. Этому требованію удовлетворяютъ формулы Гебгардъ-Кауффманна, которыя съ точки зрѣнія электроннаго принципа конкуренціи, каковому вопросу мы полагаемъ посвятить одно изъ слѣдующихъ сообщеній, пріобрѣтаютъ совершенно исключительное значеніе.

Защищаемыя здѣсь формулы хотя и являются нѣкоторымъ образомъ сходными съ формулами А. Байера [2]), А. Порай-Кошица [3]), но вмѣстѣ съ тѣмъ существенно отличаются отъ нихъ. Въ то время какъ формулы А. Байера и Порай-Кошица покоятся на осцилляціонной гипотезѣ Бэли [4]) и его сотрудниковъ, допускающей, что все время происходятъ разрывы и установленія связей, въ основу здѣсь защищаемой формулы положено представленіе объ осцилляціи раздробленной валентности. Мы полагаемъ, что нѣтъ основаній для допущенія, будто абсорбція щелочныхъ растворовъ ацетоуксуснаго эфира, или нитро-и динитрометана напр. обусловлена взаимнымъ превращеніемъ, а, слѣдовательно,

[1]) Kurt. Gebhard. Journ. pr. Ch., **84**, 561; работы W. König'a и его сотрудниковъ и т. д. См. раньше стр. 65 и сл.

[2]) Lieb. Ann., **354**, 155 (*1907*).

[3]) Извѣстія С.-Петерб. Технолог. Инст., **20** (*1910*).

[4]) Baly и Desch. Journ. f. pr. Ch., **55**, 485 (*1906*); Порай-Кошицъ. Ж. Р. Х. О., **40**, ч. II, 61 (*1907*).

и присутствіемъ, обѣихъ тавтомерныхъ формъ, и что дѣйствіе гидрата окиси щелочи сводится только къ ускоренію этихъ тавтомерныхъ превращеній. Болѣе вѣроятнымъ является предположеніе, что абсорбція вызывается присутствіемъ одной индивидуальной формы, характеризуемой присутствіемъ осциллирующихъ раздробленныхъ валентностей. Предѣлы этихъ осцилляцій лежатъ между обѣими тавтомерными формами. Полнаго разрыва связей во время этихъ осцилляцій не происходитъ, такъ что форма эта является средней между обоими возможными тавтомерами—*мезоформой*.

Изъ химической лабораторіи Электротехническаго Института Императора Александра III.

Равновѣсіе въ системѣ: вода — спиртъ.

Н. А. Пушина и А. А. Глаголевой.

Желаніе выработать правильное представленіе о природѣ спиртоводныхъ растворовъ, имѣющихъ, какъ извѣстно, немаловажное техническое значеніе, послужило причиной изслѣдованія всевозможныхъ свойствъ бинарной системы вода-спиртъ. Въ настоящее время совокупными усиліями многихъ изслѣдователей для спиртоводныхъ растворовъ изучены уже удѣльные вѣса и сжатіе при смѣшеніи, упругость пара, температуры кипѣнія и замерзанія, показатель преломленія, теплоемкость, теплота смѣшенія, электропроводность, діэлектрическая постоянная, вязкость, спектръ поглощенія и др. свойства.

Нельзя, однако, сказать, что въ результатѣ огромнаго количества затраченнаго труда основную цѣль можно считать достигнутой и природу спиртоводныхъ растворовъ выясненной. Чтобы убѣдиться въ необходимости дальнѣйшаго изученія вопроса, достаточно краткаго сравненія результатовъ, къ которымъ приходятъ различные изслѣдователи, примѣнявшіе для рѣшенія вопроса различные методы.

Д. И. Менделѣевъ [1]), принимая во вниманіе, что максимумъ сжатія при 0° отвѣчаетъ содержанію спирта въ 45,88 вѣс. $^0/_0$, приходитъ къ заключенію о существованіи между спиртомъ и водою опредѣленнаго химическаго соединенія состава $C_2H_6O \cdot 3H_2O$.

---

[1]) Д. Менделѣевъ. О соединеніи спирта съ водою, *1865*, стр. 93 — 96.

Рауль [1]), изслѣдовавшій въ 1880 году пониженіе температуры замерзанія воды подъ вліяніемъ различныхъ количествъ этиловаго алкоголя, приписываетъ гидрату спирта составъ $C_2H_6O . H_2O$. Подобное же опредѣленіе пониженія температуры замерзанія воды произведено было въ 1894 году Альтшулемъ, на основаніи работы котораго Пикте [2]) также принимаетъ существованіе въ растворѣ опредѣленныхъ гидратовъ спирта.

Измѣреніе электропроводности спиртовыхъ растворовъ дало Пфейферу [3]) указаніе на максимумъ кривой электропроводности при 83,4 вѣс. $^0/_0$ и на минимумъ при содержаніи въ 29,9 вѣс. $^0/_0$ спирта, откуда онъ заключилъ о существованіи опредѣленныхъ соединеній $H_2O . 2C_2H_6O$ и $C_2H_6O . 6H_2O$. Въ то же время Дорошевскій и Рождественскій, [4]) повторявшіе работу Пфейфера съ совершенно чистыми препаратами этиловаго алкоголя и воды, совершенно отрицаютъ существованіе на діаграммѣ электропроводности и максимума и минимума, а слѣд., и вышеуказанныхъ соединеній.

Обращаясь къ изученію другихъ свойствъ спиртоводныхъ растворовъ, мы замѣчаемъ, что кривая вязкости [5]) даетъ максимумъ при томъ же, примѣрно, содержаніи компонентовъ (45,57 вѣс. $^0/_0$ спирта), которому отвѣчаетъ и максимумъ сжатія (т. е. около состава $C_2H_6O . 3H_2O$).

Но максимальная теплоемкость отвѣчаетъ уже иному содержанію составныхъ частей, именно содержанію спирта въ 20$^0/_0$ вѣсов. [6]).

Для показателя преломленія мы находимъ максимумъ при 80 вѣс. $^0/_0$ спирта [7]).

---

[1]) Raoult. Ann. chim. phys. [5], **20** *(1880)*, 224.
[2]) Pictet. C. R. *(1894)*, **119**, 678.
[3]) Pfeiffer. Wied. Ann., **25**, 232 *(1885)*.
[4]) Ж. P. X. O., **40** *(1908)*, 887.
[5]) Dunstan and Thole. Journ. Chem. Soc., **95**, 1556 *(1909)*.
[6]) Schüller. Pogg. Ann. Erg., **5**, 116 *(1871)*.
A. Dupré and F. Page, Pogg. Ann. Erg., **5** (*1871*), 221; (Phil. Trans. *1869*).
Winkelmann. Pogg. Ann., **150**, 592.
Blümke. Wied. Ann., **25** (*1885*), 154.
E. Bose. Zeit. phys. Chem., **58**, *1907*, 585.
Дорошевскій и Раковскій. Ж. P. X. O., **40** (*1908*), 860.
[7]) Deville, C. R., **11** (*1841*), 865.
Wagner und Schultze. Zeit. anal. Chem., **46** (*1907*), 508.
Дорошевскій и Дворжанчикъ. Ж. P. X. O., **40** (*1908*), 101.

Максимумъ выдѣленія тепла при смѣшеніи и, слѣд., наибольшее измѣненіе запаса внутренней энергіи при 0° показываетъ растворъ съ содержаніемъ спирта около 30 вѣс. % [1]).

Необходимо, однако, указать, что положеніе особыхъ точекъ — максимумовъ и минимумовъ—на кривой, характеризующей любое изъ свойствъ растворовъ, само по себѣ еще не служитъ указаніемъ не только на составъ, но даже и на самое существованіе соединенія между компонентами — прежде всего потому, что для многихъ свойствъ съ измѣненіемъ температуры или давленія не только измѣняется характеръ выпуклости (вогнутости) кривой, но максимумъ (соотв. минимумъ) перемѣщается даже по оси концентрацій. Вотъ почему, приступая къ изученію системы вода — спиртъ, мы рѣшили прежде всего избрать для изслѣдованія надежнѣйшій методъ, термодинамически обоснованный, и остановились на изученіи діаграммы состоянія по методу плавкости.

Систематическое изученіе температуры кристаллизаціи спирто-водныхъ растворовъ начато было еще въ 1880 году Раулемъ [2]), который изслѣдовалъ интервалъ между чистой водой и растворомъ съ содержаніемъ въ 21,5 мол. % спирта (0°—(—) 32°,1). Выводъ, къ которому Рауль пришелъ, онъ формулируетъ слѣдующимъ образомъ: „въ спиртовыхъ растворахъ, содержащихъ 24 до 51 частей алкоголя на 100 воды и между температурами—10° и—24° спиртъ существуетъ въ соединеніи съ 2 эквив. воды, т. е. въ состояніи бигидрата по формулѣ $C_4H_6O_2 . 2HO$ [3])“.

Въ 1893 году опубликовано было очень обстоятельное изслѣдованіе Пикеринга [4]), который изучилъ кристаллизацію 62 смѣсей спирта съ водой и дошелъ до содержанія въ 55,7 мол. % спирта съ температурой кристаллизацій въ —62,°0.

Въ слѣдующемъ году по порученію Пикте [5]) Альтшуль вновь занялся тѣмъ же вопросомъ и изучилъ 18 смѣсей, дойдя до максимальнаго содержанія спирта въ 50 мол. % и температуры кристаллизаціи въ — 51°,3 Анализируя полученную Альтшулемъ кривую, Пикте, какъ указано выше, приходитъ къ выводу о необходимости признать въ растворѣ существованіе опредѣленныхъ

---

[1]) E. und M. Bose. Zeit. phys. Chem., **58** (*1907*), 601.
Winkelmann. Zeit. phys. Chem., **60** (*1907*), 626.

[2]) Raoult, loc. cit.

[3]) Слѣд. въ соединеніи $C_2H_6O . H_2O$.

[4]) Pickering. Journ. Chem. Soc., **63**, 1016 (*1893*).

[5]) Pictet, loc. cit.

соединеній между спиртомъ и водою (повидимому нѣсколькихъ). Состава соединеній онъ не даетъ.

Необходимо, однако, указать, что тѣ температуры, которыя мы находимъ въ таблицахъ Рауля, Пикте и Пикеринга, несомнѣнно обозначаютъ температуры только начальной кристаллизаціи растворовъ. Не только полныхъ кривыхъ охлажденія, но даже температуръ окончательнаго застыванія смѣсей мы ни у одного изъ вышеупомянутыхъ изслѣдователей не находимъ, а потому по результатамъ, добытымъ Раулемъ, Пикте и Пикерингомъ, въ настоящее время трудно составить себѣ опредѣленное представленіе о природѣ химическаго взаимодѣйствія между водою и спиртомъ. Для строго опредѣленнаго рѣшенія задачи необходимо имѣть полныя кривыя охлажденія, которыя нами и изслѣдованы для 18 различныхъ смѣсей.

Постановка опытовъ.

Какъ извѣстно, спиртъ обладаетъ способностью легко переохлаждаться и давать студенистую массу [1]), въ которой затѣмъ уже трудно вызвать кристаллизацію. То же самое наблюдается на спиртоводныхъ растворахъ, при томъ особенно часто въ тѣхъ случаяхъ, когда навѣска испытуемой смѣси мала, а охлажденіе ведется слишкомъ быстро. Въ то же время температуры кристаллизаціи здѣсь настолько низки, что въ качествѣ холодильной смѣси приходится примѣнять жидкій воздухъ. Поэтому опыты ставились слѣдующимъ образомъ.

Опредѣленное и притомъ довольно значительное количество смѣси спирта съ водой (около 65 граммъ или 75 куб. сант.) помѣщалось въ широкую стеклянную пробирку съ пробкой, черезъ которую проходили термоэлементъ и мѣшалка. Пробирка съ жидкостью вставлялась въ одну, двѣ или три болѣе широкія пробирки и окружалась, такимъ образомъ, однимъ или нѣсколькими слоями воздуха для замедленія охлажденія. Вся система вставлялась въ Дьюаровскій стаканъ съ жидкимъ воздухомъ. Во время записыванія кривой охлажденія мѣшалка должна непрерывно и энергично работать. При такихъ условіяхъ почти всегда удается хорошо закристаллизовать массу, довольно точно опре-

---

[1]) Ladenburg und Krügel. Ber., *1899*, **32**, II, 1818.
Abegg. Zeit. phys. Chem., **29**, 244 (*1899*).

дѣлить температуру эвтектической кристаллизаціи, и удовлетворительно—температуру выдѣленія первыхъ кристалловъ [1]).

Въ качествѣ термоэлемента примѣнена была пара желѣзо-никкелинъ, по отношенію къ которой былъ проградуированъ термогальванометръ Гартмана и Брауна, которымъ мы пользовались при изученіи кривыхъ охлажденія. Точками для градуированія служили температуры кристаллизаціи ртути, углекислоты и этиловаго эфира.

На основаніи опредѣленій Вицентини и Омодеи температура кристаллизаціи ртути принята ровной—38,8° [2]) (по Реньо—38,5°). Близко совпадающія опредѣленія Реньо [3]) (газовый термометръ), Хольборна [4]) (водородный термометръ) и Зеленаго [5]) (Ni—Fe термоэлементъ) даютъ для температуры твердой углекислоты при атмосферномъ давленіи—78,3°. Для температуры кристаллизаціи эфира мы у различныхъ изслѣдователей находимъ менѣе согласныя между собою числа. Такъ Ладенбургъ и Крюгель [6]) даютъ—112,6°, Гутманнъ [7]) даетъ—117,6°, Тсакалотосъ и Гюи [8]) —112,1°. Мы считаемъ наиболѣе вѣроятнымъ число Гутмана (—117,6°).

Термоэлементъ желѣзо-никкелинъ, при погруженіи второго спая въ тающій ледъ, даетъ для температуры кристаллизаціи ртути электровозбудительную силу въ 2,77 милливольта, для твердой углекислоты 5,37 миллив. и для кристаллизующагося эфира 7,95 милливольта. Графическое интерполированіе приведенныхъ величинъ позволило опредѣлять температуры, лежащія между 0° и—117,6°. Для провѣрки шкалы продѣланы были еще опредѣленія температуры кристаллизаціи чистыхъ ацетона и метиловаго алкоголя. Для ацетона получена величина въ 6,47 милливольта или 94,6°, а для метиловаго спирта 6,55 мв. или 96,0°. Если сравнить полученныя величины съ числами Ладенбурга [9]) (для $CH_3 . CO . CH_3$ — 94,9°, для $CH_3 . OH$ тоже — 94,9°) и съ числами

---

[1]) Послѣдняя, къ сожалѣнію, почти всегда получается нѣсколько ниже истинной, вслѣдствіе сильно развитой у спиртоводныхъ растворовъ способности переохлаждаться.

[2]) Landolt-Bernstein, 4 Aufl. (*1912*), 199.

[3]) Regnault. Ann. chim. phys. [3], **26**, 257 (*1849*).

[4]) Holborn. Ann. Physik. [4], **6**, 245 (*1901*).

[5]) J. und A. Zeleny. Phys. Zeit., **7**, 719 (*1906*).

[6]) Lagenburg und Krügel. Ber., *1899*, **32**, II, 1818.

[7]) Guttmann. Journ. Amer. Chem. Soc., **29**, 347 (*1907*).

[8]) Tsakalotos et Guye. Journ. chim. phys. (*1910*), **8**, 356.

[9]) Ladenburg und Krügel, loc. cit.

Тиммерманса [1]) (для $CH_3.CO.CH_3$—94,3°, для CH_3OH—97,1°), то согласіе получится вполнѣ удовлетворительное.

Результаты опытовъ.

Результаты, полученные при изученіи кривой плавкости, приведены въ таблицѣ 1 и изображены графически на фиг. 1 и 2.

Таблица I.

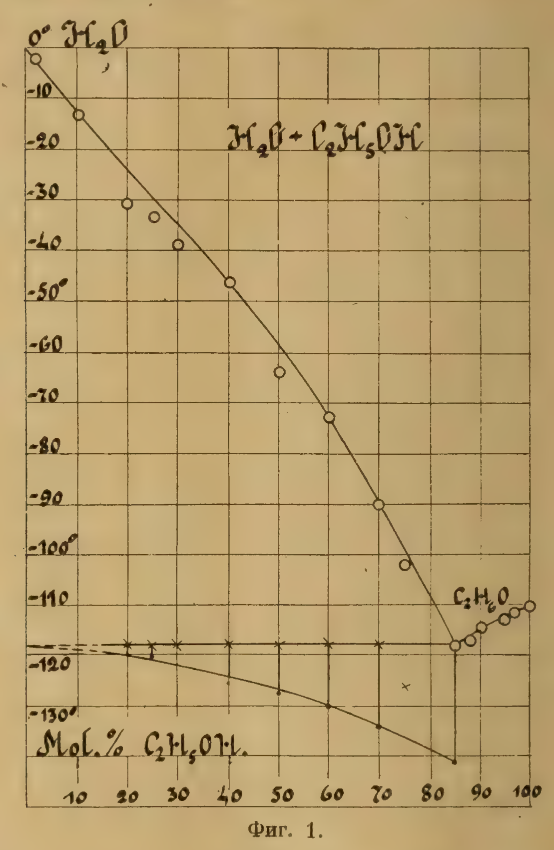
Содержаніе въ смѣси спирта въ мол. %.	Температура		Продолжительность эвтектической кристаллизаціи на 1 гр. смѣси въ секундахъ.
	выдѣленія первыхъ кристалловъ.	эвтектической кристаллизаціи.	
0	0°		
0,39	— 0°,387		
0,79	— 0°,875		
1,18	— 1°,240		
2,01	— 2°,054		
7	— 9°,0		
10	— 13°,2		
20	— 30°,2	— 117°,6	
25	— 33°,2	— 118°,4	5″
30	— 38°,7	— 117°,8	
40	— 46°,5	— 118°,4	
50	— 64°,0	— 118°,4	20″
60	— 72°,5	— 119°,1	24″
70	— 90°,0	— 118°,7	35″
75	—102°,2	— 126° [2])	
85	— 118°,4		48″
88	— 117°,8		
90	— 114°,5		
95	— 113°,2		
96,8	— 112°,0		
97	— 111°,9		
97,6	— 111°,5		
99,0	— 110°,9		
100	— 110°,5		

При соблюденіи предосторожностей, указанныхъ на стр. 103 чистый спиртъ удается закристаллизовать очень легко, всегда безъ отказа, и при томъ безъ замѣтнаго переохлажденія. Температура его кристаллизаціи опредѣлена Ладенбургомъ и Крюгелемъ въ — 112°,3 (а этиловаго эфира въ — 112°,6). Число, данное Ладенбургомъ и Крюгелемъ для спирта, носитъ, повидимому, лишь приблизительный характеръ, такъ какъ, судя по описанію, они испытывали затрудненія при закристаллизованіи спирта;

[1]) Timmermans. Bull. Soc. Chim. Belg., **25** (300 — 27); Cbl., *1911*, II, 1015

[2]) Переохлаждено

послѣднiй у нихъ обращался „въ жидкомъ воздухѣ сначала въ прозрачную аморфную массу, которая при медленномъ нагрѣванiи сначала переходитъ въ вязкую жидкость, потомъ дѣлается непрозрачной и кристаллической".



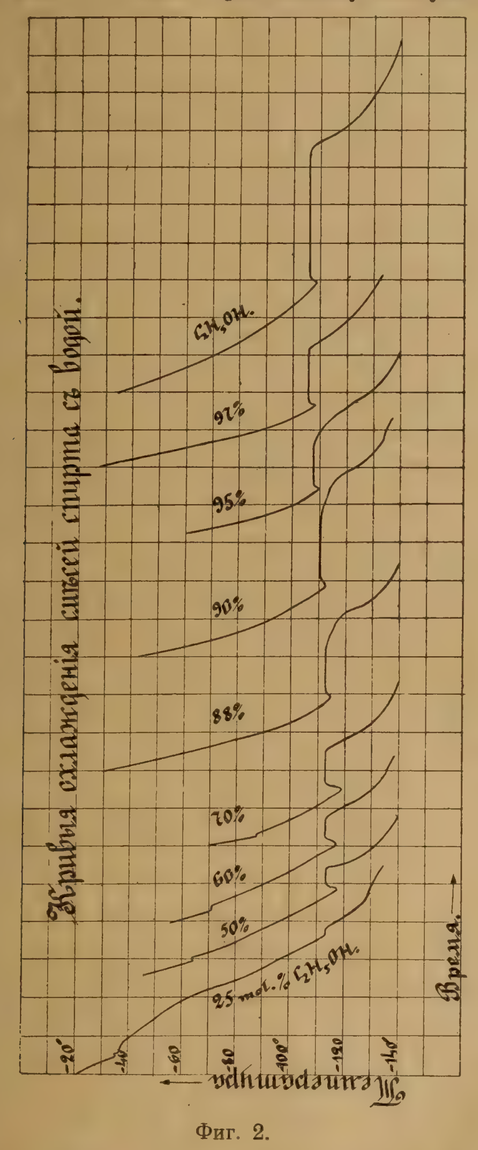
Фиг. 1.

Гутманнъ даетъ для температуры кристаллизацiи спирта величину въ—117°,3 (для $(C_2H_5)_2O$—117°,6). По Тиммермансу спиртъ кристаллизуется при—114°,15.

Согласно нашимъ опредѣленiямъ, многократно и тщательно повтореннымъ съ чистыми препаратами этиловаго алкоголя и эфира, спиртъ кристаллизуется не на 0°,3 выше эфира (какъ у Ладенбурга и у Гутманна), а на 7°,1. Поэтому, принимая температуру кристаллизацiи эфира въ—117°,6, мы получаемъ для кристаллизацiи спирта температуру въ—110°,5.

Прибавленiе воды, какъ это видно изъ таблицы 1, постепенно понижаетъ температуру кристаллизацiи спирта до—118°. Вмѣстѣ

съ увеличеніемъ въ смѣси воды у нея замѣчается постепенное ослабленіе способности къ кристаллизаціи. Растворъ съ содержаніемъ въ 15 мол. % воды кристаллизуется уже плохо, а при



Фиг. 2.

содержаніи въ 20 мол. % воды намъ совсѣмъ не удалось закристаллизовать смѣси, несмотря на неоднократныя попытки. При дальнѣйшемъ увеличеніи содержанія воды способность кристал-

лизоваться у смѣсей постепенно, хотя и весьма медленно, вновь возрастаетъ.

Бѣдные спиртомъ растворы кристаллизуются очень хорошо и допускаютъ сравнительно легкое опредѣленіе температуры выдѣленія первыхъ кристалловъ. Растворы съ содержаніемъ въ 50—90 мол. $^0/_0$ спирта при охлажденіи ихъ до температуры кристаллизаціи, особенно эвтектической, становятся чрезвычайно вязкими. Движеніе мѣшалки вызываетъ переполненіе вязкой массы большимъ количествомъ пузырьковъ воздуха. Растворъ, почти неизмѣнно переохлаждаясь, обращается въ аморфную прозрачную массу—болѣе или менѣе плотный студень. Какъ только начинается кристаллизація, прозрачный студень мутится — полностью, или иногда только мѣстами. Въ растворахъ съ содержаніемъ около 70 мол. $^0/_0$ спирта скорость распространенія кристаллизаціи столь мала, что, несмотря на начавшуюся мѣстами эвтектическую кристаллизацію, большая часть испытуемой смѣси оставалась аморфной и въ такомъ видѣ охлаждалась ниже — 150°. Для полученія надежныхъ результатовъ опытъ въ такихъ случаяхъ приходится неоднократно повторять.

На фиг. 2 приведены кривыя охлажденія чистаго спирта и смѣсей съ содержаніемъ въ 25, 50, 60, 70, 88, 90, 95 и 97 мол. $^0/_0$ спирта.

Діаграмма состоянія системы вода — спиртъ очень проста и состоитъ изъ двухъ почти прямыхъ линій, пересѣкающихся при температурѣ около — 118° и ординатѣ, отвѣчающей 85 мол. $^0/_0$ спирта. Эвтектическая кристаллизація при—118° ясно обозначается уже при содержаніи въ 20 и 22 мол. $^0/_0$ спирта. Ясно, что растворъ съ содержаніемъ въ 25 мол. $^0/_0$ спирта не выдѣляетъ при своемъ замерзаніи какого либо опредѣленнаго соединенія, и что, по крайней мѣрѣ въ кристаллическомъ состояніи, соединеніе $C_2H_6O \cdot 3H_2O$, признававшееся Д. И. Менделѣевымъ на основаніи измѣреній сжатія при смѣшеніи, вообще не существуетъ. То же самое слѣдуетъ сказать и о соединеніи типа $C_2H_6O.H_2O$, указанномъ Раулемъ, ибо съ увеличеніемъ въ смѣси содержанія спирта рѣзкость эвтектической кристаллизаціи при—118° еще болѣе возрастаетъ.

Продолжительность кристаллизаціи при эвтектической температурѣ, разсчитанная на единицу массы, непрерывно возрастаетъ съ увеличеніемъ содержанія спирта. Максимальная продолжительность приходится на растворъ съ 85 мол. $^0/_0$ спирта. Этой ординатѣ и отвѣчаетъ эвтектическая точка системы.

Растворы, содержащіе болѣе 85 мол. % спирта, даютъ кривыя охлажденія съ одной только температурной остановкой. Концентрація твердой и жидкой фазы въ интервалѣ 85—100 мол. % спирта, судя по кривымъ охлажденія, очень близки. Въ этой области мы, слѣдовательно, имѣемъ дѣло съ твердыми растворами воды въ спиртѣ. Максимальная концентрація твердаго раствора близко подходитъ къ эвтектикѣ и, слѣд., къ 15 мол. % воды.

Кріоскопическія опредѣленія.

Судя по тому, что продолжительность эвтектической кристаллизаціи обращается въ нуль при содержаніи близкомъ къ 100% воды, можно думать, что спиртъ въ водѣ твердыхъ растворовъ не образуетъ. Чтобы провѣрить это положеніе, мы продѣлали нѣсколько болѣе точныхъ кріоскопическихъ опредѣленій для слабыхъ спиртоводныхъ растворовъ съ цѣлью провѣрить константу молекулярнаго пониженія температуры замерзанія воды при раствореніи въ ней спирта. Въ нижеслѣдующей таблицѣ II сведены полученные при этомъ результаты.

Таблица II.

Содержаніе въ растворѣ C_2H_6O въ мол. %.	Пониженіе температуры замерзанія воды Δt	Молекулярная депрессія K
0,3936	0,°387	1,76
0,7922	0,°875	1,97
1,195	1,°240	1,85
2,013	2,°054	1,82
	Среднее	1,85

Молекулярная депрессія, разсчитанная на 1000 куб. сант. воды, оказалась равной 1,85 какъ среднее изъ 4-хъ опытовъ. Это число очень близко какъ къ величинѣ, теоретически вычисленной по формулѣ Вантъ-Гоффа (1,854), такъ и къ величинамъ, полученнымъ экспериментально Раулемъ [1]), (1,85—1,83), Нернстомъ [2]) (1,82). Абеггомъ [3]) (1,85—1,79) и др.

[1]) Raoult. Ann. chim. phys. [5], **28**, 133 (*1883*); Zeit. phys. Chem., **27**, 656 *1898*).
[2]) Nernst und Abegg. Zeit. phys. Chem., **15** (*1894*), 688.
[3]) Abegg. Zeit. phys. Chem., **20** (*1896*), 207.

Нормальная величина депрессіи служитъ яснымъ указаніемъ на то, что изъ слабыхъ спиртоводныхъ растворовъ кристаллизуется чистый ледъ, безъ примѣси спирта, и что, слѣд., въ кристаллической фазѣ спиртъ въ водѣ не растворяется. Къ этому можно еще добавить, что Мельсенъ [1]) и позднѣе Рауль [2]), спеціально изучавшіе составъ льда, выдѣляющагося изъ слабыхъ спиртоводныхъ растворовъ, показали, что въ предѣлахъ погрѣшности опыта ледъ этотъ можно считать свободнымъ отъ алкоголя.

Обратно, вода въ спиртѣ, какъ уже указано выше, образуетъ твердые растворы съ максимальной концентраціей въ 15 приблизительно молек. $^0/_0$ воды. Если бы извѣстна была молекулярная депрессія для спирта, то наличность указанныхъ твердыхъ растворовъ можно было бы провѣрить по уменьшенію ея въ случаѣ растворенія въ спиртѣ воды. Къ сожалѣнію для спирта молекулярная константа пониженія температуры замерзанія неизвѣстна. Неизвѣстна и теплота кристаллизаціи спирта, такъ что константу нельзя разсчитать и теоретически по формулѣ Вантъ-Гоффа. Поэтому мы рѣшили экспериментально опредѣлить молекулярное пониженіе температуры замерзанія спирта при раствореніи въ немъ нѣсколькихъ веществъ, именно бензола, хлороформа и воды.

Для этихъ опредѣленій мы замѣнили термогальванометръ, которымъ мы пользовались въ предыдущихъ опытахъ, чувствительнымъ зеркальнымъ гальванометромъ. Термоэлементъ оставленъ былъ прежній: желѣзо-никкелинъ. По обычному компенсаціонному методу — при помощи магазиновъ сопротивленій, нормальнаго элемента и аккумулятора — въ цѣпь введена была обратная электродвижущая сила, дабы передвинуть нуль показаній гальванометра близко къ температурѣ кристаллизаціи чистаго спирта.

Чувствительность гальванометра послѣдовательнымъ включеніемъ съ нимъ магазина сопротивленій установлена была такъ, что разность между температурами кристаллизаціи чистыхъ спирта и эфира (7°,1—стр. 106) сказалась отклоненіемъ свѣтового сигнала на 112,0 миллиметровъ. Такимъ образомъ, 1 мм. отклоненія гальванометра отвѣчалъ 0,°0634; отсчитывая же 0,2 дѣленія на глазъ, можно было работать съ точностью до 0°,012, т. е. съ точностью, отвѣчающею обычнымъ кріоскопическимъ опредѣленіямъ.

---

[1]) Molsens. C. R., **76** (*1873*), 1587.

[2]) Raoult. Ann. chim. phys. [5], **20** (*1880*), 218.

Для избѣжанія переохлажденія и для замедленія вообще процесса охлажденія пробирка, въ коей находилось испытуемое вещество, окружалась тремя воздушными оболочками.

Ниже въ табл. III помѣщены полученные результаты.

Таблица III.

Растворитель этиловый алкоголь.

Растворенное тѣло.	Содержаніе въ смѣси въ мол. °/o.	Наблюденное пониженіе температуры кристаллизаціи Δt.	Молекулярная депрессія K
C_6H_6	0,87	0°,58	3,03
$CHCl_3$	0,87	0°,55	2,88
	1,53	1°,08	3,19
		Среднее	3,03
H_2O	0,95	0°,39	1,87
	2,36	0°,97	1,85
	3,15	1°,38	1,95
		Среднее	1,89

Растворимость бензола въ спирту оказалась весьма ограниченной, и потому для бензола приведено только одно число; для хлороформа даны 2 опредѣленія, для воды—3.

Какъ видно изъ предыдущей таблицы, молекулярныя пониженія температуры кристаллизаціи спирта при раствореніи въ немъ бензола и хлороформа, разсчитанныя на 1000 граммъ растворителя, оказались близкими между собою и равными, приблиз., 3,0. Для воды получилось число весьма отличное отъ предыдущаго: три опредѣленія дали для воды довольно согласныя между собою величины,—въ среднемъ 1,9.

Если дальнѣйшими изслѣдованіями будетъ подтверждено, что величина 3,0 дѣйствительно отвѣчаетъ молекулярной депрессіи чистаго спирта, то значительное пониженіе этого числа (по 1,9) при раствореніи въ спиртѣ воды будетъ служить хорошимъ подтвержденіемъ наличности твердыхъ растворовъ воды въ спиртѣ, существованіе коихъ вытекаетъ изъ діаграммъ, приведенныхъ на фиг. и 1 и 2.

Заключеніе.

Изученіе діаграммы плавкости системы вода—спиртъ приводитъ насъ къ несомнѣнному выводу, что, по крайней мѣрѣ, въ кристаллическомъ состояніи опредѣленныхъ соединеній между спиртомъ и водою не образуется.

Посмотримъ теперь, насколько вѣроятно существованіе опредѣленныхъ соединеній въ жидкой фазѣ.

По согласнымъ опредѣленіямъ Е. и М. Бозе [1]) и Винкельмана [2]) тепловой эффектъ смѣшенія спирта съ водою является положительнымъ какъ для крѣпкихъ, такъ для разведенныхъ растворовъ. Максимумъ тепла выдѣляется при смѣшеніи 30 вѣсовыхъ частей спирта съ 70 вѣс. частями воды (12 граммъ-калорій на 1 граммъ смѣси при 0°). Съ повышеніемъ температуры тепловой эффектъ реакціи уменьшается, оставаясь однако до 12° положительнымъ для всѣхъ безъ исключенія смѣсей воды со спиртомъ. Ясно, что если допустить существованіе хотя бы одного опредѣленнаго соединенія воды со спиртомъ, то такое соединеніе должно было бы быть во всякомъ случаѣ экзотермическимъ. Прочность его съ повышеніемъ температуры должна была бы падать, соотвѣтственно уменьшенію теплового эффекта (оно могло бы частью диссоціировать) — съ пониженіемъ температуры, наоборотъ, возрастать. Переходъ въ кристаллическое состояніе при низкихъ температурахъ такого соединенія долженъ былъ бы соотвѣтственно сказаться на формѣ кривой плавкости. Между тѣмъ въ кристаллической фазѣ, когда соединеніе должно было бы быть наиболѣе устойчивымъ, слѣдовъ его существованія не обнаружено. Тѣмъ менѣе вѣроятно образованіе его въ растворѣ.

Поэтому, не разсматривая по существу причинъ значительнаго сжатія при смѣшеніи спирта съ водою, какъ и наблюдающагося при смѣшеніи компонентовъ замѣтнаго теплового эффекта, а также оригинальнаго характера кривыхъ вязкости, теплоемкости, показателя преломленія и др. свойствъ спиртоводныхъ растворовъ, необходимо однако теперь же указать, что при объясненіи вышеуказанныхъ явленій слѣдуетъ во всякомъ случаѣ отказаться отъ предположенія о существованіи между спиртомъ и водою какихъ-либо опредѣленныхъ химическихъ соединеній.

---

[1]) E. und M. Bose, loc. cit., стр. 291.

[2]) Winkelmann, loc. cit., стр. 291.

Выводы.

1. Діаграмма состоянія системы вода-спиртъ характеризуется двумя прямыми, пересѣкающимися въ эвтектической точкѣ, отвѣчающей температурѣ въ—118° и содержанію спирта въ 85 мол.%.

2. Вода даетъ въ кристаллическомъ спиртѣ твердые растворы, предѣльная концентрація которыхъ доходитъ до 15 мол. %; наоборотъ, спиртъ во льду твердыхъ растворовъ не образуетъ.

3. Опредѣленныхъ соединеній между водою и спиртомъ ни въ кристаллической, ни въ жидкой фазѣ не существуетъ.

4. Весьма вѣроятно, что молекулярная депрессія для спирта (считая граммъ-молекулу растворенной въ 1000 куб. сант. спирта) выражается числомъ въ 3,0.

Изъ химической лабораторіи Московскаго Сельскохозяйственнаго Института.

Вязкость жидкихъ смѣсей.

А. Н. Саханова и Н. А. Ряховскаго.

(Вторая статья).

Въ первой статьѣ [1]) нами было установлено уравненіе кривой внутренняго тренія жидкихъ смѣсей:

$$\eta = \eta_1(1 - x)^2 + \eta_2 x^2 + n \cdot \sqrt{\eta_1 \eta_2} \cdot x(1 - x), \quad . \ . \ . \ (1)$$

гдѣ η, η_1 и η_2 суть соотвѣтственно вязкости смѣси, перваго и второго компонентовъ, x — часть второго компонента въ 1 молѣ смѣси и n — постоянная.

Если бы вязкости смѣси аддитивно слагались изъ вязкостей компонентовъ, если бы, другими словами, вязкости смѣси были линейной функціей состава, то уравненіе имѣло бы слѣдующій видъ:

$$H = \eta_1(1 - x) + \eta_2 x, \quad . \ . \ . \ (2)$$

гдѣ H есть вязкость смѣси, вычисленная по правилу смѣшенія (аддитивности).

---

[1]) Ж. Р. Х. О., **46**, 78 (*1914*); Zeit. phys. Chem., **86**, 529 (*1914*).

Вычтя уравненіе (1) изъ (2), получимъ:

$$\eta = H - k \, . \, x(1 - x), \; . \; . \; . \; (3)$$

гдѣ постоянная

$$k = \eta_1 + \eta_2 - n\sqrt{\eta_1 \, . \, \eta_2} \; . \; . \; . \; . \; (4)$$

Такъ какъ уравненіе (3) имѣетъ болѣе наглядный видъ, чѣмъ уравненіе (1), то мы и будемъ пользоваться имъ въ дальнѣйшемъ.

Постоянная n въ простѣйшемъ случаѣ равняется двумъ (см. 1 статью), въ другихъ же случаяхъ она обыкновенно нѣсколько меньше, чѣмъ два. Поэтому, постоянная k всегда имѣетъ положительный знакъ, или, другими словами, измѣренная вязкость смѣси всегда меньше, чѣмъ вычисленная въ предположеніи аддитивности.

Предположивъ, что вязкость перваго компонента больше вязкости второго — $\eta_1 > \eta_2$, опредѣлимъ, какое вліяніе на константу k окажетъ увеличеніе вязкости перваго компонента (η_2 и n — постоянны):

$$\frac{dk}{d\eta_1} = 1 - \frac{n}{2}\sqrt{\frac{\eta_2}{\eta_1}} \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (5)$$

Такъ какъ n=2, то вторая часть уравненія (5), а слѣд. и производная отъ k по η_1, положительны. Другими словами, чѣмъ больше разница между вязкостями компонентовъ, тѣмъ больше постоянная k, тѣмъ больше отклоненіе кривой вязкости смѣси отъ прямой линіи (отъ аддитивности).

Этотъ выводъ сдѣланъ въ предположеніи постоянства величины n. Въ дѣйствительности значенія n нѣсколько различны для разныхъ смѣсей. Однако, величины k измѣняются въ несравненно болѣе широкихъ предѣлахъ, чѣмъ значенія n (ср. статью первую). Въ силу этого, выводъ, сдѣланный изъ уравненія (5), въ общемъ и цѣломъ вполнѣ согласенъ съ дѣйствительностью, какъ это и было найдено различными изслѣдователями. Неполный параллелизмъ между измѣненіемъ отношенія — $\eta_1 : \eta_2$ и постоянной k обусловливается именно этимъ обстоятельствомъ — колебаніями константы n.

Изъ всѣхъ паръ, изслѣдованныхъ въ настоящее время и составленныхъ изъ нереагирующихъ между собой компонентовъ, только смѣси — бензолъ-тетрахлорэтанъ при 0° по даннымъ Торпе и Роджера даютъ весьма слабо выпуклую кривую, т. е. отрица-

тельное значеніе константы k уравненія (3). Такъ какъ взаимодѣйствіе между названными компонентами невѣроятно, то это единственое исключеніе, вѣроятно, обусловливается аномальнымъ поведеніемъ бензола при низкихъ температурахъ, какъ это было найдено Бачинскимъ [1]). Это объясненіе тѣмъ болѣе вѣроятно, что при 25° тѣ же смѣси даютъ вогнутую кривую [2]), т. е. положительное значеніе константы k.

Уравненія (1) или (3), выражающія зависимость между вязкостью смѣсей и ихъ составомъ, имѣютъ болѣе общее значеніе. Повидимому, многія другія свойства жидкихъ смѣсей также подчиняются этимъ или близкимъ къ нимъ уравненіямъ.

Герценъ [3]) нашелъ, что поверхностное натяженіе жидкихъ смѣсей также не является линейной функціей состава. Кривая поверхностнаго натяженія опредѣляется уравненіемъ Вандеръ-Ваальса для величины a и соотношеніемъ Стефана между этой константой a и поверхностнымъ натяженіемъ.

Съ другой стороны, уравненіе (3), связывающее измѣренную вязкость смѣси съ вычисленной по правилу смѣшенія, представляетъ интересную аналогію съ уравненіемъ, относящимся къ объемамъ смѣсей. Какъ показали изслѣдованія Бирона [4]), измѣненіе объема при смѣшеніи $V_0 - V$ (V—измѣренный объемъ смѣси и V_0—вычисленный)

$$V_0 - V = k \, . \, x(1 - x),$$

т. е. выражается такимъ же уравненіемъ, которое было найдено нами и для вязкостей смѣсей. Слѣдуетъ отмѣтить, однако, что для вязкостей смѣсей значенія постоянной k всегда положительны, тогда какъ для объемовъ они могутъ быть какъ положительными, такъ и отрицательными (сжатіе и расширеніе при смѣшеніи).

Уравненіе (3) такъ же, какъ и (1), приложимо въ тѣхъ случаяхъ, когда между компонентами отсутствуютъ процессы химическаго взаимодѣйствія или же деполимеризаціи. Отсутствіе этихъ условій вызываетъ отклоненія отъ данныхъ уравненій.

---

[1]) Zeit. phys. Chem., **84**, 643 (*1913*).

[2]) Linebarger. Amer. Journ. Science [4], **2**, 331 (*1896*).

[3]) Arch. des Scienc. phys. et nat. Genève (4), **14**, 232 (*1902*). Эта статья, оставшаяся намъ неизвѣстной, любезно была указана одному изъ насъ П. Н. Павловымъ, за что считаемъ пріятнымъ долгомъ выразить свою благодарность.

[4]) Ж. Р. Х. О., **42**, 135—166 (*1910*).

Химическое взаимодѣйствіе вызываетъ увеличеніе аттракціонныхъ силъ, дѣйствующихъ между разнородными молекулами, и образованіе комплексныхъ, менѣе подвижныхъ, молекулъ [1]). Естественно, что оба эти явленія вызываютъ увеличеніе вязкости смѣси. Поэтому, кривая вязкости такой смѣси лежитъ выше, чѣмъ въ томъ случаѣ, если бы химическое взаимодѣйствіе между компонентами отсутствовало.

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ химическаго взаимодѣйствія двухъ компонентовъ образуются некристаллизующіяся, чрезвычайно вязкія соединенія, причемъ реакція между компонентами идетъ до конца. Кривая вязкости въ такихъ случаяхъ состоитъ изъ двухъ быстро поднимающихся и сходящихся вѣтвей. Точка, въ которой сходятся эти вѣтви, отвѣчаетъ вязкости образовавшагося соединенія. Вязкость такихъ соединеній во многихъ случаяхъ необыкновенно высока и въ сотни разъ превосходитъ вязкости компонентовъ. Къ этимъ системамъ относятся пары, изученныя Курнаковымъ и его сотрудниками [2]).

Въ другихъ случаяхъ, болѣе многочисленныхъ, реакція между компонентами до конца не доходитъ, но приводитъ къ нѣкоторому равновѣсію между образовавшимся сложнымъ соединеніемъ и компонентами. Въ этихъ случаяхъ могутъ образоваться или кривыя вязкости съ максимумами, или выпуклыя кривыя, но безъ максимумовъ, или же, наконецъ, обыкновенныя вогнутыя гиперболическія кривыя, которыя даютъ также и не вступающіе въ химическое взаимодѣйствіе компоненты. Такимъ образомъ вогнутая кривая вязкостей сама по себѣ не является доказательствомъ отсутствія ассоціаціи между компонентами.

Съ точки зрѣнія установленныхъ нами уравненій (3) и (5) понятно, что кривая вязкостей для смѣси двухъ жидкостей въ значительной степени должна зависѣть отъ отношенія значеній вязкостей двухъ взятыхъ компонентовъ. Такъ какъ отклоненіе кривой вязкости отъ прямой линіи (аддитивности) увеличивается съ возрастаніемъ отношенія между вязкостями компонентовъ — — $\eta_1 : \eta_2$, то вліяніе комплексообразованія между компонентами на форму кривой будетъ, есте-

---

[1]) Здѣсь разсматриваются только случаи ассоціаціи молекулъ двухъ реагирующихъ компонентовъ. Процессы болѣе сложные (обмѣнъ и т. д.) выходятъ за предѣлы этой статьи и вообще метода вязкости.

[2]) Zeit. phys. Chem., **83**, 481 (*1913*); **85**, 401 (*1913*).

ственно, при одинаковой интенсивности взаимодѣйствія тѣмъ болѣе замѣтнымъ, чѣмъ меньше вязкости компонентовъ отличаются между собою. Въ томъ случаѣ, когда отношеніе $\eta_1 : \eta_2$ велико, химическое взаимодѣйствіе можетъ вызвать только нѣкоторое поднятіе кривой вязкостей, при чемъ кривая все-таки остается вогнутой и по своему характеру ничѣмъ не отличается отъ той нормальной гиперболы, которая свойственна смѣси двухъ не реагирующихъ между собою жидкостей. Напротивъ, въ случаѣ сравнительно небольшого различія въ вязкостяхъ компонентовъ кривая вязкостей при отсутствіи химическаго взаимодѣйствія мало отступаетъ отъ прямой линіи (постоянная k уравненія (3) мала). Поэтому здѣсь химическое взаимодѣйствіе между компонентами, даже слабо выраженное, вызываетъ уже значительное измѣненіе кривой, причемъ послѣдняя дѣлается выпуклой или даже образуетъ максимумъ.

Такимъ образомъ, при слабомъ химическомъ взаимодѣйствіи между компонентами методъ вязкости даетъ возможность судить объ этомъ взаимодѣйствіи лишь въ тѣхъ случаяхъ, когда вязкости компонентовъ по своей величинѣ мало отличаются между собою. Поэтому-то, съ другой стороны, въ случаяхъ значительной разницы вязкостей компонентовъ этотъ методъ часто не даетъ никакихъ указаній на взаимодѣйствіе въ растворѣ, хотя таковое несомнѣнно имѣетъ мѣсто.

Итакъ въ случаяхъ явленій ассоціаціи между двумя компонентами форма кривой вязкости опредѣляется двумя факторами: интенсивностью химическаго взаимодѣйствія и отношеніемъ вязкостей компонентовъ — $\eta_1:\eta_2$.

Изслѣдованіе вполнѣ подтверждаетъ эти выводы, сдѣланные на основаніи уравненій (3) и (5). Нами были измѣрены вязкости смѣсей кетоновъ и простыхъ эфировъ съ различными галоидопроизводными углеводородовъ. Нѣкоторыя изъ этихъ смѣсей представляютъ собою прекрасные примѣры слабаго химическаго взаимодѣйствія между компонентами, чрезвычайно подходящіе для иллюстраціи развитыхъ выше соображеній.

Препараты были получены отъ Кальбаума, подвергались сушенію и дробной перегонкѣ. Полученіе препаратовъ въ достаточно чистомъ для нашихъ цѣлей состояніи не представляло какихъ-либо затрудненій, такъ какъ (какъ видно изъ дальнѣйшаго)

почти всѣ взятыя нами вещества относятся къ числу доступныхъ и ходовыхъ препаратовъ.

Измѣреніе вязкостей дѣлалось по методу Оствальда при 0° или при 25°. Для каждой смѣси обыкновенно дѣлалось 5 отсчетовъ времени истеченія, причемъ отклоненіе между отдѣльными отсчетами въ большинствѣ случаевъ не превышало $\frac{1}{2}$%. Поправка Хагенбаха на скорость истеченія при вычисленіи вязкостей нами не принималась во вниманіе. Слѣдующая таблица 1 даетъ представленіе о достаточномъ согласіи нашихъ измѣреній вязкостей нѣкоторыхъ веществъ съ опредѣленіями другихъ изслѣдователей.

ТАБЛИЦА 1.

Вещество.	Темп.	Коэф. внутр. тр., измѣренн. нами.	Коэф. внутр. тр., измѣренный	кѣмъ?
Ацетонъ	0°	0,00400	0,00394	Торнъ и Роджеръ [1]
"	25°	0,00312	0,00312	" "
Этил. эфиръ . . .	0°	0,00288	0,00286	" "
Бромист. этилъ . .	0°	0,00482	0,00478	" "
Бромбензолъ . . .	0°	0,01500	0,01485	Пржибрамъ и Хандль [2])
Хлорист. метиленъ.	0°	0,00544	0,00536	Торнъ и Роджеръ
Четыреххл. углер.	0°	0,01330	0,01346	" "
Іодист. этилъ. . .	0°	0,00725	0,00719	" "
Хлороформъ . . .	0°	0,00700	0,00700	" "
Хлорист. этиленъ .	25°	0,00771	0,00770	" "
Перхлорэтиленъ. .	25°	0,00838	0,00841	" "
Фенетолъ	25°	0,01122	0,0114	Бэкеръ [3]).

Какъ извѣстно, галоидопроизводныя углеводородовъ и простые эфиры относятся къ числу неполимеризованныхъ жидкостей. Изслѣдованные кетоны — ацетонъ и ацетофенонъ слабо полимеризованы. Степень полимеризаціи перваго достигаетъ 1,25, а второго—только 1,10. Но слѣдуетъ отмѣтить, что слабая полимеризація ацетона не имѣетъ существеннаго вліянія на примѣнимость къ смѣсямъ съ этимъ веществомъ основнаго уравненія (3), такъ какъ ацетонъ весьма совершенно подчиняется уравненію Багинскаго въ довольно широкомъ интервалѣ температуры (0°—50°) [4]).

[1]) Phil. Trans. A., **185**, 574 *(1894)*; Lieb. Ann., **189**, 71 *(1897)*.

[2]) Wien. Ber., **78** (2), 113 *(1878)*.

[3]) Journ. Chem. Soc., **100**, 1409 *(1912)*.

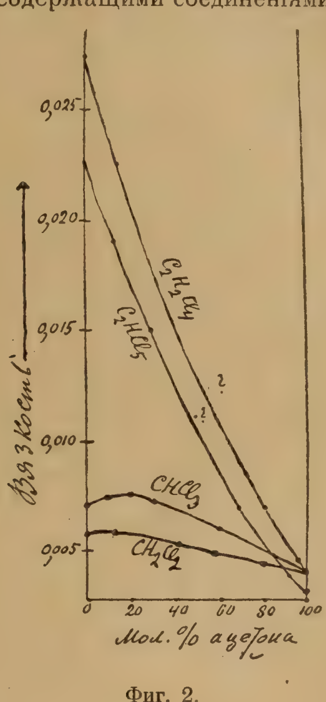
[4]) L. c.

Весьма вѣроятно, что вязкость двойныхъ молекулъ ацетона мало отличается отъ вязкости простыхъ молекулъ.

Такимъ образомъ, въ изученныхъ нами системахъ процессы полимеризація и деполимеризаціи не играютъ существенной роли.

Первую группу среди изслѣдованныхъ нами паръ составляютъ 1) системы, образованныя галоидопроизводными, содержащими относительно мало галоида (C_2H_5Br, C_6H_5Cl, $C_2H_4Cl_2$ и т. д.) и кетонами или эфирами и 2) системы, образованныя перхлоридами (CCl_4, C_2Cl_4) и тѣми же кислородъ содержащими соединеніями.

Фиг. 1.



Фиг. 2.

Всѣ такія смѣси характеризуются **отсутствіемъ какихъ-либо признаковъ, указывающихъ на химическое взаимодѣйствіе**, т. е. отсутствіемъ выдѣленія теплоты при смѣшеніи компонентовъ или сколько-нибудь замѣтнаго сжатія.

Вмѣстѣ съ тѣмъ кривыя вязкости такихъ системъ (см. табл. измѣреній 4 и фиг. 1) являются типическими примѣрами нормальныхъ болѣе или менѣе вогнутыхъ кривыхъ. Эта характерная вогнутость (постоянная k уравненія (3) положительна) остается и въ тѣхъ случаяхъ, когда вязкости компонентовъ смѣси мало различаются между собою. Какъ показываетъ табл. 4 ко всѣмъ

этимъ смѣсямъ прекрасно примѣнимо уравненіе (3), причемъ значенія вязкостей, вычисленныхъ на основаніи этого уравненія, въ большей части случаевъ не превосходятъ 1—3%. Случаи болѣе рѣзкаго расхожденія опыта и вычисленія, отмѣченные знакомъ вопроса, представляетъ собою несомнѣнно ошибки опыта.

Другую группу изслѣдованныхъ нами паръ составляютъ системы, образованныя кетонами и эфирами, съ одной стороны, и такими галоидопроизводными, какъ CH_2Cl_2, $CHCl_3$, $C_2H_2Cl_4$, C_2HCl_5, съ другой. Эти смѣси характеризуются химическимъ взаимодѣйствіемъ между компонентами.

Извѣстно, что хлороформъ обладаетъ ясно выраженной способностью соединяться съ кетонами и простыми эфирами. Это соединеніе, приводящее къ образованію нѣкотораго малоустойчиваго комплекса вѣроятнаго состава $CH_3COCH_3 \cdot CHCl_3$ или $(C_2H_5)_2O \cdot CHCl_3$, сопровождается значительнымъ выдѣленіемъ теплоты при смѣшеніи компонентовъ и значительнымъ сжатіемъ. Мы нашли, что вмѣстѣ съ хлороформомъ этой способностью къ соединенію съ кетонами и эфирами характеризуются такія галоидопроизводныя углеводородовъ, какъ $C_2H_2Cl_4$, C_2HCl_5, CH_2Cl_2, т. е. соединенія, содержащія вмѣстѣ съ водородомъ болѣе или менѣе значительное количество атомовъ галоида. Также какъ и съ хлороформомъ, при смѣшеніи этихъ веществъ съ кетонами и эфирами выдѣляется теплота и наблюдается болѣе или менѣе рѣзко выраженное сжатіе. Ароматическіе кетоны и особенно эфиры обладаютъ этой способностью къ соединенію съ названными галоидосоединеніями въ меньшей степени, чѣмъ жирные. Въ слѣд. табл. 2 заключаются данныя относительно сжатія при смѣшеніи кетоновъ и эфировъ съ галоидосоединеніями, полученныя нами и другими изслѣдователями [1]). Эти числа весьма наглядно иллюстрируютъ относительную способность жирныхъ и ароматическихъ представителей кетоновъ и эфировъ соединяться съ различными галоидосоединеніями.

Какъ показали изслѣдованія Тсалакотоса [2]) съ одной стороны и Фауста [3]) съ другой, кривая вязкостей для смѣсей хлороформъ — ацетонъ даетъ ясный максимумъ (фиг. 2). Согласно нашимъ измѣреніямъ (см. табл. 5) системы тетрахлорэтанъ—аце-

---

1) Thorpe and Rodger, l. c. Tsala Kotos, l. c. Drucker und Kassel, l. c.
2) Bull. [4]. 3, 234 (*1908*).
3) Zeit. phys. Chem., 79, 101 (*1912*).

тонъ и пентахлорэтанъ—ацетонъ даютъ совершенно нормальныя вогнутыя кривыя, которыя свойственны также смѣсямъ не вступающимъ въ химическое взаимодѣйствіе компонентовъ (фиг. 2). Между тѣмъ значительное выдѣленіе теплоты при смѣщеніи этихъ компонентовъ, также какъ и значительное сжатіе несомнѣнно доказываютъ, что и въ этихъ системахъ, также какъ въ смѣси хлороформъ — ацетонъ, происходитъ нѣкоторое взаимодѣйствіе между компонентами.

ТАБЛИЦА 2.

Смѣси:		Сжатіе для прибл. 50% смѣсей.
CH_3COCH_3 +	$CHCl_3$	0,8%
„	$C_2H_2Cl_4$	0,9 „
„	C_2HCl_5	0,9 „
$(C_2H_5)_2O$ +	$CHCl_3$	2,1 „
„	$C_2H_2Cl_4$	2,1 „
„	C_2HCl_5	1,8 „
$C_6H_5COCH_3$ +	$CHCl_3$	0,6 „
„	$C_2H_2Cl_4$	0,2 „
„	C_2HCl_5	0,2 „
$C_6H_5OC_2H_5$ +	$CHCl_3$	0,5 „
„	$C_2H_2Cl_4$	0,2 „
„	C_2HCl_5	0,2 „
$(C_6H_5)_2O$ +	$CHCl_3$	0,3 „
„	C_2HCl_5	0,2 „

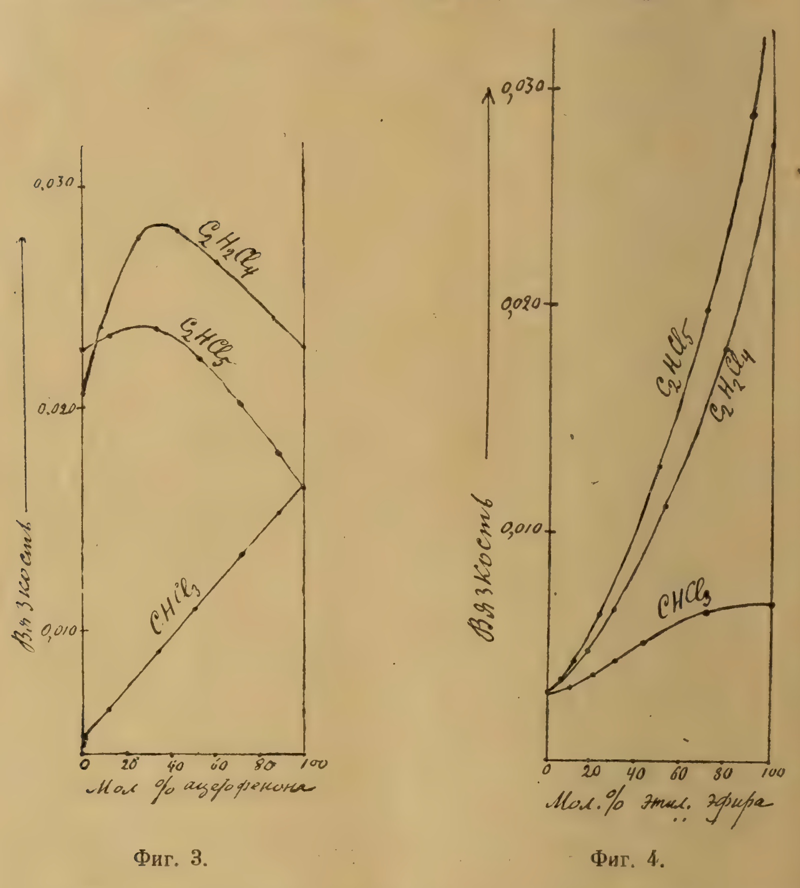
Эти явленія вполнѣ понятны съ точки зрѣнія развитыхъ выше соображеній, основанныхъ на уравненіяхъ (3) и (5).

Отношеніе вязкостей компонентовъ $\eta_1 : \eta_2$—трехъ разсмотрѣнныхъ системъ таково: ацетонъ—хлороформъ—1,7; ацетонъ—тетрахлорэтанъ—6,9; ацетонъ — пентахлорэтанъ—7,3. Въ согласіи съ изложеннымъ выше, параллельно съ увеличеніемъ отношенія $\eta_1 : \eta_2$ химическое взаимодѣйствіе компонентовъ вызываетъ все болѣе и болѣе слабыя измѣненія въ формѣ кривой вязкости.

Взаимодѣйствіе между хлористымъ метиленомъ и ацетономъ сопровождается значительно болѣе слабымъ тепловымъ эффектомъ и полнымъ отсутствіемъ сжатія. Однако кривая вязкости (фиг. 2) имѣетъ весьма слабо выраженную выпуклость, такъ какъ вязкости компонентовъ очень близки между собою, и, слѣд., уже слабо выраженное взаимодѣйствіе вызываетъ характерное измѣненіе нормальной вогнутой кривой.

Для системъ, образованныхъ тѣми же галоидосоединеніями и ацетофенономъ, мы имѣемъ уже другія отношенія $\eta_1 : \eta_2$. Вяз-

кости ацетофенона и тетрахлорэтана, ацетофенона и пентахлорэтана довольно близки между собою. Поэтому, химическое взаимодѣйствіе въ этихъ системахъ вызываетъ кривыя вязкости съ максимумами, какъ это было показано Друкеромъ и Касселемъ [1]) для первой пары, и нами для второй (табл. 5 и фиг. 3).



Фиг. 3. Фиг. 4.

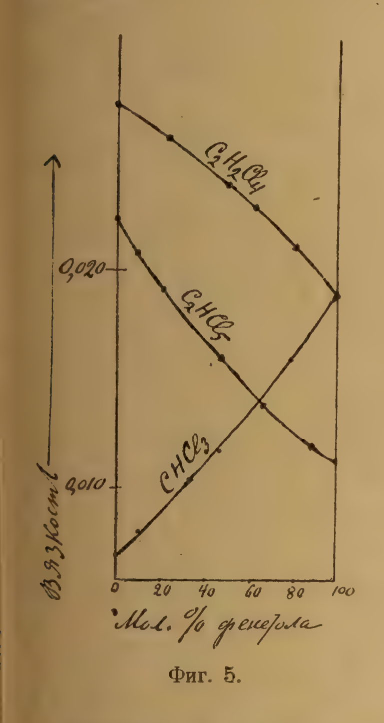
Напротивъ, вязкости хлороформа и ацетофенона значительно разнятся между собою, и для этой пары кривая вязкостей уже не даетъ максимума: она совпадаетъ съ прямой, соединяющей крайнія ординаты (аддитивность).

Такъ какъ при отсутствіи химическаго взаимодѣйствія всегда получаются гиперболическія кривыя вязкости, то образованіе прямой линіи вообще свидѣтельствуетъ о взаимодѣйствіи компонен-

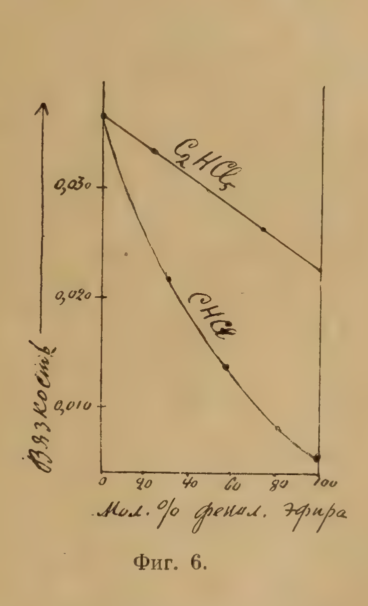
---

[1]) Zeit. phys. Chem., **76**, 367 (*1911*).

товъ. Однако, слѣдуетъ отмѣтить, что такое заключенiе будетъ надежнымъ лишь въ тѣхъ случаяхъ, когда вязкости компонентовъ сильно отличаются между собою, какъ напримѣръ, въ данномъ частномъ случаѣ. Если же вязкости компонентовъ очень близки между собою, то кривая вязкостей очень близко подходитъ къ прямой (постоянная k уравненiя (3) близка къ нулю) и при отсутствiи химическаго взаимодѣйствiя. Въ этихъ случаяхъ уже незначительное взаимодѣйствiе дѣлаетъ кривую выпуклой, какъ, напр., мы наблюдали для системы: ацетонъ — хлористый метиленъ.



Фиг. 5.



Фиг. 6.

Вязкость этиловаго эфира во много разъ меньше вязкости хлороформа и особенно тетра—и пентахлорэтана. Поэтому смѣси эфира съ этими галоидосоединенiями не даютъ кривыхъ вязкости съ максимумами. Только система изъ эфира съ хлороформомъ, обладающимъ относительно меньшей вязкостью, образуетъ выпуклую кривую, [1]) тогда какъ системы—тетрахлорэтанъ—эфиръ и пентахлорэтанъ — эфиръ даютъ типическiя вогнутыя кривыя (фиг. 4);

---

[1]) Thorpe and Rodeger. Journ. Chem. Soc., **71**, 373 (*1897*).

химическое взаимодѣйствіе во всѣхъ случаяхъ является несомнѣннымъ. Эти отношенія также вполнѣ уясняются съ точки зрѣнія уравненій (3) и (5), такъ какъ величина $\eta_1 : \eta_2$ очень велика для двухъ послѣднихъ паръ и значительно меньше для хлороформа и эфира.

Способность ароматическихъ эфировъ—фенетола и дифениловаго эфира соединяться съ хлороформомъ и т. д значительно понижена по сравненію съ жирными. Система: фенетолъ—тетрахлорэтанъ даетъ очень слабо выпуклую кривую (фиг. 5), такъ какъ вязкости компонентовъ очень близки между собою. Для системы—фениловый эфиръ—пентахлорэтанъ (фиг. 6) получается прямая: отношеніе $\eta_1 : \eta_2$ для этихъ паръ больше, чѣмъ для фенетола—тетрахлорэтана (фиг. 5). Наконецъ, системы: фенетолъ—хлороформъ, фенетолъ—пентахлорэтанъ, фениловый эфиръ—хлороформъ, для которыхъ отношенія $\eta_1 : \eta_2$ еще больше, даютъ типичныя вогнутыя кривыя (фиг. 5 и 6).

Результаты нашего изслѣдованія сопоставлены въ таб. 3, которая наглядно демонстрируетъ тѣсную зависимость характера кривой вязкостей отъ отношенія $\eta_1 : \eta_2$ при слабо выраженномъ взаимодѣйствіи компонентовъ.

ТАБЛИЦА 3.

Смѣси.	Отношеніе вязкостей компонентовъ — $\eta_1 : \eta_2$.	Характеръ кривой вязкостей.
Хлороформъ-ацетонъ	1,7	Кривая съ максимумомъ.
Тетрахлорэтанъ-ацетонъ	6,9	Вогнутая кривая.
Пентахлорэтанъ-ацетонъ	7,3	Вогнутая „
Хлороформъ-ацетофенонъ	3,0	Прямая линія.
Тетрахлорэтанъ-ацетофенонъ	1,1	Кривая съ максимумомъ.
Пентахлорэтанъ-ацетофенонъ	1,4	Кривая „ „
Хлороформъ-этил. эфиръ	2,4	Выпуклая кривая.
Тетрахлорэтанъ-этил. эфиръ	9,7	Вогнутая „
Пентахлорэтанъ-этил. эфиръ	13,0	„ „
Хлороформъ-фенетолъ	2,7	„ „
Тетрахлорэтанъ-фенетолъ	1,5	Выпуклая „
Пентахлорэтанъ-фенетолъ	2,0	Вогнутая „
Хлороформъ-фенил. эфиръ	6,8	Вогнутая „
Пентахлорэтанъ-фенил. эфиръ	1,6	Прямая линія.

Систематизируя результаты относительно кривыхъ вязкости при химическомъ взаимодѣйствіи компонентовъ, мы различаемъ слѣдующіе типы:

1. Кривыя, состоящія изъ двухъ быстро поднимающихся вѣтвей, сходящихся въ одной точкѣ (кривыя Курнакова и Жемчужнаго).

2. Кривая съ максимумами вязкости.

3. Выпуклыя кривыя безъ максимумовъ.

4. Прямыя линіи.

5. Вогнутыя кривыя (свойственныя также смѣсямъ не вступающихъ во взаимодѣйствіе компонентовъ).

Такимъ образомъ, при слабомъ взаимодѣйствіи компонентовъ, которое характеризуется четырьмя послѣдними типами кривыхъ, кривыя вязкостей могутъ быть различными въ зависимости отъ отношенія вязкостей компонентовъ — $\eta_1 : \eta_2$. При значительной величинѣ этого отношенія кривыя имѣютъ нормальный вогнутый характеръ, и поэтому въ такихъ случаяхъ методъ вязкости не даетъ никакихъ указаній на химическое взаимодѣйствіе въ растворѣ.

Заслуживаетъ вниманія одна характерная особенность кривыхъ для смѣсей: ацетонъ-хлористый метиленъ, ацетонъ-тетрахлорэтанъ, ацетонъ-пентахлорэтанъ эфиръ-тетрахлорэтанъ, эфиръ-пентахлорэтанъ, фенетолъ-хлороформъ.

Ко всѣмъ этимъ кривымъ, какъ показываетъ таб. 5, хорошо примѣнимо уравненіе (3) несмотря на то, что въ такихъ смѣсяхъ происходитъ взаимодѣйствіе между компонентами. Числа вычисленныя для вязкости и измѣренныя отличаются между собою не болѣе 1—3%. Къ смѣсямъ: ацетофенолъ-хлороформъ, фениловый эфиръ-пентахлорэтанъ можно также считать примѣнимымъ то же уравненіе (3) при томъ условіи, что постоянная k равняется нулю (прямыя линіи). И здѣсь согласіе между опытомъ и вычисленіемъ весьма хорошее до 1%. Къ смѣсямъ: ацетонъ-хлороформъ, эфиръ-хлороформъ, ацетофенонъ-тетра- и ацетофенонъ-пентахлорэтанъ ур. (3) не примѣнимо. Эта неожиданная примѣнимость уравненія (3), къ цѣлому ряду смѣсей, несмотря на усложняющіе процессы ассоціаціи между компонентами, можетъ быть объяснена слѣдующимъ образомъ.

Въ томъ случаѣ, если образующійся въ результатѣ взаимодѣйствія комплексъ состоитъ изъ одной молекулы перваго и одной же молекулы второго компонента (напр. $CH_3COCH_3 . CH_2Cl_2$ и т. д.), его концентрація—c, согласно закону дѣйствующихъ массъ, выразится слѣдующимъ образомъ:

$$c = k_1 . x\ (1 - x),$$

гдѣ x, какъ и раньше, является той частью моля смѣси, которая приходится на долю второго компонента. Если концентрація образовавшагося комплекса не велика, то можно допустить, что образовавшійся комплексъ будетъ увеличивать вязкость смѣси пропорціонально своей концентраціи, т. е. въ такомъ случаѣ вязкость смѣси η выразится слѣд. обр.:

$$\eta = H - k \cdot x\,(1-x) + k_2 \cdot k_1 \cdot x\,(1-x), \quad \ldots \quad (6)$$

гдѣ k_2 — новый факторъ пропорціональности, или же, замѣнивъ произведеніе $k_2 \cdot k_1$ черезъ k_3:

$$\eta = H - k\,x\,(1-x) + k_3 \cdot x\,(1-x).$$

Это послѣднее уравненіе упрощается въ

$$\eta = h + K \cdot x\,(1-x), \quad \ldots \quad (7)$$

гдѣ K является алгебраической суммой постоянныхъ k и k_3. Знакъ этотъ постоянной K зависитъ отъ относительныхъ значеній k_3 и k, т. е. отъ интенсивности процесса ассоціаціи между компонентами и отъ отношенія между вязкостями компонентовъ— $\eta_1 : \eta_2$, какъ было подробно показано выше. Въ нѣкоторыхъ частныхъ случаяхъ возможно равенство постоянныхъ k_3 и k; при этомъ условіи вязкости смѣси выразятся прямой линіей, какъ это наблюдалось нами въ нѣкоторыхъ случаяхъ.

Такимъ образомъ, въ тѣхъ случаяхъ, когда образующійся комплексъ состоитъ изъ одной молекулы перваго и одной молекулы второго компонентовъ, уравненіе (3), выведенное въ предположеніи отсутствія взаимодѣйствія между компонентами, сохраняетъ свою примѣнимость. При этомъ слѣдуетъ особенно отмѣтить, что въ такихъ случаяхъ кривая можетъ лежать и выше прямой, соединяющей крайнія ординаты. Дѣлая обратный выводъ, т. е. на основаніи примѣнимости уравненія (7) къ изслѣдованнымъ системамъ, можно утверждать, что комплексы, образующіеся въ результатѣ взаимодѣйствія взятыхъ компонентовъ, содержатъ по одной молекулѣ каждаго компонента, т. е.:

$CH_3COCH_3 \cdot CH_2Cl_2$, $CH_3COCH_3 \cdot C_2H_2Cl_4$, $(C_2H_5)_2O \cdot C_2H_2Cl_4$ и т. д.

Что же касается до непримѣнимости ур. (3) къ такимъ парамъ какъ эфиръ-хлороформъ и т. д., то можно предположить, что въ этихъ случаяхъ концентрація образующагося комплекса слишкомъ значительна, чтобы уравненіе (6) было справедливо, хотя по аналогіи съ предыдущими составъ соединеній и здѣсь отвѣчаетъ простѣйшей формулѣ.

Наши выводы относительно состава этихъ соединенiй находятся въ согласiи съ выводами Долецалека и Шульце, которые даютъ такой же составъ соединенiя между эфиромъ и хлороформомъ [1]).

Итакъ, изъ галоидопроизводныхъ углеводородовъ только нѣкоторыя обладаютъ способностью соединяться съ эфирами и кетонами, а именно тѣ, которыя на ряду съ атомами водорода содержатъ относительно значительное количество галоидныхъ атомовъ: CH_2Cl_2 (въ слабой степени), $CHCl_3$, $C_2H_2Cl_4$, C_2HCl_5. Малогалоидосоединенiя и перхлориды этой способностью не обладаютъ.

Поэтому существованiе такихъ соединенiй, какъ, напр., $(C_2H_5)_2O \cdot C_2H_5J$ и т. д., которыя принимаются многими изслѣдователями реакцiи Гриньяра, является во всякомъ случаѣ сомнительнымъ по крайней мѣрѣ въ такихъ концентрацiяхъ, которыя могутъ быть обнаружены тѣми или другими физико-химическими методами.

Что касается до строенiя своеобразныхъ двойныхъ соединенiй между кетонами (эфирами) и такими галоидосоединенiями, какъ хлороформъ, то нѣкоторые изслѣдователи [2]) принимаютъ для нихъ формулы строенiя съ четырехатомныхъ кислородомъ:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \diagdown & & \diagup CCl_3 \\ & O & \\ C_2H_5 \diagup & & \diagdown H \end{matrix} \quad \text{или} \quad \begin{matrix} CH_3 \diagdown & & & \diagup CCl_3 \\ & C = O & & \\ CH_3 \diagup & & & \diagdown H \end{matrix}$$

По этимъ формуламъ хлороформъ и др. галоидосоединенiя играютъ роль весьма слабыхъ кислотъ, такъ какъ оксонiевыя связи обладаютъ ясно выраженнымъ основнымъ характеромъ. Съ этой точки зрѣнiя понятенъ найденный нами фактъ, что только такiя соединенiя какъ $CHCl_3$, $C_2H_2Cl_4$, C_2HCl_5 и въ слабой степени CH_2Cl_2 вступаютъ во взаимодѣйствiе съ кетонами и эфирами. Только такiя соединенiя, содоржащiя значительное количество отрицательныхъ атомовъ, прiобрѣтаютъ до извѣстной степени кислыя свойства. Понятно также, что перхлориды—CCl_4 и C_2Cl_4, какъ не содержащiя водородныхъ атомовъ, не имѣютъ такихъ свойствъ и неспособны къ соединенiю съ кетонами и эфирами [3]).

---

[1]) Zeit. phys. Chem., **83**, 74 (*1913*).

[2]) Напр. Tsalakotos, l. c.

[3]) Написанныя выше структурныя формулы съ четырехатомнымъ кислородомъ, представляются, однако, въ нѣкоторыхъ отношенiяхъ сомнительными. Но такъ какъ этотъ вопросъ о характерѣ дополнительныхъ связей выходитъ далеко за предѣлы этой статьи, то онъ будетъ предметомъ особой статьи одного изъ насъ.

Слѣдуетъ еще сказать нѣсколько словъ объ отношеніи полученныхъ нами данныхъ къ предположенію Бингхэма, что флюидности (текучести) смѣсей аддитивны, т. е. являются линейной функціей состава[1]). Если вычислить флюидности для тѣхъ изслѣдованныхъ нами смѣсей, гдѣ отсутствуютъ процессы взаимодѣйствія между компонентами (таб. 4), то для всѣхъ смѣсей обнаружатся значительныя отклоненія отъ прямой линіи, въ какихъ бы единицахъ (вѣсовые, объемные, молекулярные проценты) мы не выражали составъ смѣсей. Также какъ было показано въ первой статьѣ, эти отступленія отъ прямой тѣмъ больше, чѣмъ больше отличаются между собою текучести компонентовъ.

ТАБЛИЦА 4.

Между компонентами нѣтъ химическаго взаимодѣйствія.

Вязкость смѣсей ацетона съ бромбензоломъ при 0°.

Конц. въ мол. % ацетона.	Плотность.	Измѣренная η	Вычисленная η ($k = 0{,}00340$).
0,00	1,518	0,01500	—
15,68	1,445	0,01277	0,01283
26,46	1,382	0,01171	0,01143
49,85	1.234	0,00863	[0,00863]
71,85	1.074	0,00632	0,00640
82,50	0,982	0,00536	0,00543
93,75	0,875	0,00444	0,00448
100,00	0,812	0,00400	—

Вязкость смѣсей ацетона съ хлорбензоломъ при 0°.

Конц. въ мол. % ацетона.	Плотность.	Измѣренная η	Вычисленная η ($k = 0{,}00094$).
0.00	1.127	0,01034	—
15,30	1,094	0,00953	0,00925
49,12	1,003	0.00697	[0,00697]
60,30	0,948	0,00602	0,00629
84,74	0,878	0.00479	0,00485
95,97	0,834	0,00419	0,00422
100,00	0,812	0,00400	—

Вязкость смѣсей ацетофенона съ хлористымъ этиленомъ при 25°.

Конц. въ мол. % хлорист. этилена.	Плотность.	Измѣренная η	Вычисленная η ($k = 0{,}00215$).
0,00	1,0252	0,01645	—
11,18	1,042	0,01531	0,01527
35,81	1.081	0,01283	[0,01283]
69,42	1,158	0,00993	0,00993
100,00	1,248	0,00771	—

[1]) Ср. первую статью.

Вязкость смѣсей ацетона съ четыреххлористымъ углеродомъ при 0°.

Конц. въ мол. % ацетона.	Плотность.	Измѣренная η	Вычисленная η ($k = 0{,}00480$).
0,00	1,632	0,01330	—
11,40	1,568	0,01139	0,01175
36,44	1,380	0,00852	0,00881
51,18	1,273	0,00734	[0,00734]
73,55	1,087	0,00562	0,00552
86,53	0,954	0,00476	0,00469
96,67	0,852	0,00421	0,00416
100,00	0,812	0,00400	—

Вязкость смѣсей ацетофенона съ перхлорэтиленомъ при 25°.

Конц. въ мол. % ацетофенона.	Плотность.	Измѣренная η	Вычисленная η ($k = 0{,}00305$).
0,00	1,6124	0,00838	—
12,55	1,528	0,00893	0,00906
32,15	1,407	0,01023	0,01031
53,97	1,275	0,01198	[0,01198]
73,29	1,168	0,01382	0,01370
91,42	1,071	0,01555	0,01552
100,00	1,0252	0,01645	—

Вязкость смѣсей ацетона съ дифениловымъ эфиромъ при 25°.

Конц. въ мол. % ацетона.	Плотность.	Измѣренная η	Вычисленная η ($k = 0{,}0287$).
0,00	1,0722	0,0366	—
48,43	0,992	0,01339	0,01365
73,06	0,921	0,00714	[0,00714]
89,40	0,849	0,00439	0,00474
100,00	0,7871	0,00312	—

ТАБЛИЦА 5.

Между компонентами химическое взаимодѣйствіе.

Вязкость смѣсей ацетона съ хлористымъ метиленомъ при 0°.

Конц. въ мол. % ацетона.	Плотность.	Измѣренная η	Вычисленная η ($k = -0{,}000795$).
0,00	1,378	0,00543	—
12,76	1,281	0,00535	0,00534
42,35	1,107	0,00504	0,00501
60,46	1,009	0,00475	[0,00475]
81,12	0,905	0,00442	0,00439
92,27	0,850	0,00418	0,00417
100,00	0,812	0,00400	—

Вязкость смѣсей съ тетрахлорэтаномъ при 0°.

Конц. въ мол. % ацетона.	Плотность.	Измѣренная η	Вычисленная η ($k = 0,00900$).
0,00	1,614	0,0277	—
15,92	1,534	0,0228	0,0227
58,07	1,238	0,0124 (?)	0,0117
73,08	1,106	0,00860	[0,00860]
81,36	1,023	0,00695	0,00705
97,28	0,849	0,00436	0,00440
100,00	0,812	0,00400	—

Вязкость смѣсей ацетона съ пентахлорэтаномъ при 25°.

Конц. въ мол. % ацетона.	Плотность.	Измѣренная η	Вычисленная η ($k = 0,00588$).
0,00	1,672	0,0226	—
14,76	1,594	0,0193	0,0190
31,78	1,487	0,0152	0,0151
51,03	1,340	0,01120	[0,01120]
70,37	1,157	0,00695 (?)	0,00766
90,68	0,918	0,00417	0,00444
100,00	0,787	0,00312	—

Вязкость смѣсей ацетофенона съ хлороформомъ при 25°.

Конц. въ мол. % ацетофенона.	Плотность.	Измѣренная η	Вычисленная η ($k = 0,00$).
0,00	1,475	0,00550	—
9,92	0,996	0,00655	0,00659
33,70	1,285	0,00915	0,00919
50,10	1,215	0,01107	0,01099
71,25	1,125	0,01352	0,01330
88,75	1,062	0,01530	0,01522
100,00	1,0252	0,01645	—

Вязкость смѣсей ацетофенона съ пентахлорэтаномъ при 25°.

Конц. въ мол. % ацетофенона.	Плотность.	Измѣренная η	Вычисленная η
0,00	1,6723	0,0226	
11,63	1,599	0,0234	
32,95	1,463	0,0236	Maximum
53,38	1,334	0,0226	
73,13	1,204	0,0203	
89,74	1,093	0,0180	
100,00	1,0252	0,01645	

Вязкость смѣсей этиловаго эфира съ тетрахлорэтаномъ при 0°.

Конц. въ мол. % тетрахлорэтана.	Плотность.	Измѣренная η	Вычисленная η ($k = 0,0180$).
0,00	0,736	0,00288	—
5,99	0,794	0,00337	0,00336
17,32	0,907	0,00503 (?)	0,00560
30,19	1,030	0,00677	0,00658
52,01	1,231	0,01130	[0,01130]
78,85	1,459	0,01842	0,01945
100,00	1,614	0,0277	—

Вязкость смѣсей этиловаго эфира съ пентахлорэтаномъ при 0°.

Конц. въ мол. % пентахлорэтана.	Плотность.	Измѣренная η	Вычисленная η ($k = 0,0289$).
0,00	0,736	0,00288	—
14,24	0,906	0,00446	0,00426
25,27	1,031	0,00630	0,00613
50,32	1,293	0,01298	[0,01298]
69,53	1,467	0,02051	0,02070
86,97	1,609	0,02939	0,02954
100,00	1,708	0,0373	—

Вязкость смѣсей фенетола съ тетрахлорэтаномъ при 0°.

Конц. въ мол. % фенетола.	Плотность.	Измѣренная η	Вычисленная η ($k = -0,00400$).
0,00	1,614	0,0277	—
21,76	1,465	0,0255	0,0264
51,67	1,266	0,0241	[0,0241]
62,80	1,194	0,0227	0,0231
78,37	1,101	0,0210	0,0214
100,00	0,984	0,01883	—

Вязкость смѣсей фенетола съ пентахлорэтаномъ при 25°.

Конц. въ мол. % фенетола.	Плотность.	Измѣренная η	Вычисленная η ($k = 0,00384$).
0,00	1,672	0,0226	—
9,71	1,603	0,0210	0,0211
22,14	1,508	0,0192	0,0193
48,95	1,317	0,01607	[0,01607]
67,98	1,176	0,01393	0,01402
90,30	1,027	0,01206	0,01198
100,00	0,9612	0,01122	—

Вязкость смѣсей дифениловаго эфира съ пентахлорэтаномъ при 25°.

Конц. въ мол. % фенил. эфира.	Плотность.	Измѣренная η	Вычисленная η (k = 0,00).
0,00	1,672	0,0226	—
26,42	1,481	0,0264	0,0263
51,09	1,330	0,0297	0,0298
76,11	1,189	0,0336	0,0333
100,00	1,072	0,0366	—

(Ср. также таблицу B первой статьи).

Выводы.

1. Зависимость вязкости смѣси η отъ вязкостей компонентовъ η_1 и η_2 выражается слѣдующимъ уравненіемъ:

$$\eta = H - k \cdot x\,(1-x), \quad \ldots \ldots \quad (3)$$

гдѣ x и $1-x$ суть молярныя доли компонентовъ, а

$$H = \eta\,(1-x) + \eta_2\,x,$$

т. е. представляетъ собою вязкость смѣси, вычисленную въ предположеніи аддитивности.

2. Изъ уравненія (3) и уравненія (1) слѣдуетъ: чѣмъ больше разнятся между собою вязкости компонентовъ, тѣмъ больше константа k, т. е. тѣмъ больше отступленія отъ аддитивности.

3. Константы k всегда положительны, если между компонентами нѣтъ химическаго взаимодѣйствія.

4. При химическомъ взаимодѣйствіи (соединеніи) компонентовъ кривая вязкости лежитъ выше, чѣмъ при отсутствіи взаимодѣйствія.

5. Характеръ кривой при химическомъ взаимодѣйствіи компонентовъ зависитъ какъ отъ интенсивности этого взаимодѣйствія, такъ и отъ отношенія вязкостей компонентовъ—$\eta_1 : \eta_2$.

6. Изслѣдованы вязкости смѣсей вступающихъ въ химическое взаимодѣйствіе компонентовъ: кетонъ (или эфиръ)—галоидопроизводное углеводорода.

7. При химическомъ взаимодѣйствіи образуются слѣдующіе типы кривыхъ вязкости въ зависимости отъ двухъ факторовъ, указанныхъ въ 5: 1) кривыя Курнакова и Жемчужнаго, 2) кривыя съ максимумами, 3) выпуклыя кривыя, 4) прямыя, 5) вогнутыя кривыя.

8. Изъ изслѣдованныхъ системъ многія подчиняются уравне-

нiю (3), несмотря на химическое взаимодѣйствiе между компонентами.

9. Это явленiе объясняется простѣйшимъ составомъ образующагося комплекса, который содержитъ по одной молекулѣ перваго и второго компонентовъ.

10. Къ соединенiю съ эфирами и кетонами способны только галоидопроизводныя типа хлороформа (въ меньшей степени CH_2Cl_2): $CHCl_3$, $C_2H_2Cl_4$, C_2HCl_5.

11. Галоидопроизводныя, содержащiя относительно большее количество водорода, а также перхлориды, неспособны соединяться съ эфирами и кетонами.

Одесса — Москва.
Ноябрь 1914 г.

Изъ химической лабораторiи Петроградскихъ Высшихъ Женскихъ Курсовъ.

Къ вопросу объ оксонiевыхъ соединенiяхъ.

Ал. Фаворскаго и Э. Венусъ.

Высказанная Колли и Тикле [1]), поддержанная Байеромъ [2]) и другими, красивая по формѣ теорiя соединенiй оксонiя нуждается въ дальнѣйшемемъ фактическомъ обоснованiи, такъ какъ за исключенiемъ диметилпирона и соединенiй фенопирилiя мы почти не имѣемъ примѣровъ веществъ, въ которыхъ основныя свойства кислорода были бы выражены съ полной рельефностью. Въ виду этого параллель между оксонiевыми и аммонiевыми соединенiями является далеко не полной и если, кромѣ того, принять во вниманiе, что вопросъ о томъ, когда кислородный атомъ будетъ проявлять основныя свойства въ наибольшей мѣрѣ, является совершенно открытымъ, то всякое новое соединенiе съ рѣзко выраженными основными свойствами кислороднаго атома должно представлять большой теоретическiй интересъ. Интересъ этотъ увеличивается еще болѣе послѣ работъ Вильштеттера [3]), указавшаго на роль оксонiевыхъ солей въ химiи растенiй. Къ кате-

---

[1]) Chem. Soc., **75**, 710 (*1899*).
[2]) Lieb. Ann, **356**, 281 (*1907*); **364**, 1 (*1908*)
[3]) Lieb. Ann., **401**, 189 (*1913*).

горіи этого рода веществъ относится полученное нами соединеніе принадлежащее къ классу оксидигидрофурановъ.

Исходнымъ матеріаломъ служилъ пинаконъ, полученный дѣйствіемъ магнійбромфенилацетиленила на демитилбензоилкарбинолъ:

$$\begin{array}{c} (CH_3)_2COH \\ | \\ C_6H_5 - CO \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} (CH_3)_2COH \quad C - C_6H_5 \\ | \qquad\qquad ||| \\ C_6H_5 - COH - C \end{array}$$

Перекристаллизованный изъ смѣси обыкновеннаго и петролейнаго эфировъ пинаконъ плавится 93°—93°,5. Выходъ — около 44% теоріи.

I. 0,1917 гр. вещества дали 0,5698 гр. CO_2 и 0,1203 гр. H_2O.
II. 0,2111 гр. „ „ 0,6256 гр. „ „ 0,1292 гр. „

	Найдено:		Слѣдуетъ для $C_{18}H_{18}O_2$:
	I	II	
C	81,06%	81,19%	81,20%
H	6,97%	6,80%	6,77%.

При опредѣленіи молекулярнаго вѣса получено:

I. 0,4136 гр. вещества, 21,4283 гр. бензола, депрессія = 0°,36.
II. 0,6520 гр. „ 20,3021 гр. „ „ = 0°,61.

Найденный молекулярный вѣсъ: I — 268,2; II — 263,2. Слѣдуетъ для $C_{18}H_{18}O_2$: 266.

16 гр. пинакона были нагрѣты при постоянномъ перемѣшиваніи съ 160 куб. сант. 20% сѣрной кислоты до кипѣнія въ теченіи двухъ часовъ. Въ началѣ безцвѣтная жидкость окрасилась подъ конецъ въ желтый цвѣтъ съ зеленой флуоресценціей. Эфирная вытяжка сдѣланная изъ кислаго раствора дала только незначительное количество смолы. Послѣ усредненія раствора содой онъ обезцвѣтился и новыя эфирныя вытяжки дало вещество, которое послѣ перекристаллизаціи изъ смѣси обыкновеннаго и петролейнаго эфировъ плавились 101° — 102°. Чистаго вещества получили 7,5 гр.

I. 0,1178 гр. вещества дали 0,3505 гр. CO_2 и 0,0715 гр. H_2O.
II. 0,0928 гр. „ „ 0,2757 гр. „ „ 0,0581 гр. „

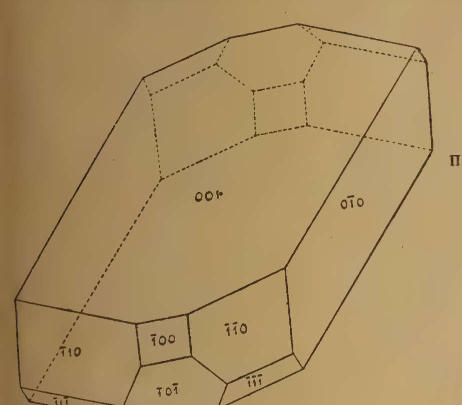
	Найдено:		Слѣдуетъ для $C_{18}H_{18}O_2$:
	I	II	
C	81,10%	81,03%	81,20%
H	6,74%	6,95%	6,77%.

При опредѣленіи молекулярнаго вѣса получено:

I. 0,2362 гр. вещества, 21,4542 гр. бензола, депрессіи = 0°,2075.
II. 0,2988 гр. „ 21,5670 гр. „ „ = 0°,25.

Найденный молекулярный вѣсъ: I — 265,3; II — 277,8. Слѣдуетъ для $C_{18}H_{18}O_2$: 266.

Б. П. Орелкинъ, которому выражаемъ сердечную благодарность, далъ соединенiю слѣд. кристаллографическую характеристику:



Безцвѣтные кристаллы пинакоидальнаго класса, триклинной сингонiи.

Символъ комплекса:

4d; – 12; 13
69. ; + 5
5.

Комбинацiя (001), (100), (010), (110), $(1\bar{1}0)$, (101), (111), $(1\bar{1}0)$.

Реакцiю образованiя вещества изъ исходнаго пинакона можно выразить схемой:

$$\begin{array}{lll} (CH_3)_2COH & & C - C_6H_5 \\ \quad | & & \;\;||| \\ C_6H_5 - COH & - & C \end{array} \;\rightarrow\; \begin{array}{ccc} & O & \\ (CH_3)_2C & & C - C_6H_5 \\ | & & || \\ C_6H_5 - COH & - & CH \end{array}$$

Въ основѣ этой схемы лежитъ превращенiя аналогичнаго пинакону вторично-третичнаго гликоля, изученнаго Н. В. Палладинымъ [1]).

$$\begin{array}{lll} C_6H_5 - CHOH & & C - C_6H_5 \\ \quad | & & \;\;||| \\ C_6H_5 - COH & - & C \end{array} \;\rightarrow\; \begin{array}{ccc} & O & \\ C_6H_5 - CH & & C - C_6H_5 \\ | & & || \\ C_6H_5 - COH & - & C \end{array} \;\rightarrow$$

$$\rightarrow\; \begin{array}{ccc} & O & \\ C_6H_5 - C & & C - C_6H_5 \\ || & & || \\ C_6H_5 - C & - & CH. \end{array}$$

Въ этомъ случаѣ промежуточное оксисоединенiе легко выдѣляетъ воду и конечнымъ продуктомъ получается трифенилфуранъ. Полученное нами соединенiе, представляющее замѣщенный оксидигидрофуранъ, обладаетъ ясно выраженными основными свойствами и съ кислотами какъ минеральными, такъ и органиче-

[1]) Работа еще не опубликована.

скими даетъ соли; растворы его въ водныхъ минеральныхъ кислотахъ желто-зеленаго цвѣта, растворъ въ крѣпкой сѣрной кислотѣ обладаетъ прекрасной голубой флуоресценціей.

Соединеніе съ хлористымъ водородомъ выдѣляется въ видѣ довольно большихъ и хорошо образованныхъ кристалловъ зеленовато-желтаго цвѣта изъ раствора вещества въ крѣпкой соляной кислотѣ при стояніи въ эксикаторѣ надъ твердой щелочью. Кристаллы плавятся 61°—62°.

I. 0,1058 гр. вещества дали 0,2136 гр. CO_2 и 0,0621 гр. H_2O.
II. 0,1016 гр. „ „ 0,2042 гр. „ „ 0,0601 гр. „
III. 0,1540 гр. „ „ 0,1136 гр. AgCl.
IV. 0,0929 гр. „ „ 0,0688 гр. „

	Найдено:				Слѣдуетъ для $C_{18}H_{18}O_2.2HCl.2H_2O$:
	I	II	III	IV	
C —	55,05	54,82	—	—	54,96%
H —	6,52	6,58	—	—	6,62 „
Cl	—	—	18.25	18,29	18,07 „

Безводное соединеніе получается при пропусканіи хлористаго водорода черезъ эфирный растворъ вещества, при этомъ оно выпадаетъ въ видѣ желтаго кристаллическаго осадка съ т. пл. 105°—107°.

I. 0,1371 гр. вещества дали 0,3197 гр. CO_2 и 0,0666 гр. H_2O.
II. 0,1318 гр. „ „ 0,3070 гр. „ „ 0,0646 гр. „
III. 0,1235 гр. „ „ 0,1056 гр. AgCl.
IV. 0,1328 гр. „ „ 0,1112 гр. „

	Найдено:				Слѣдуетъ для $C_{18}H_{18}O_2.2HCl$:
	I	II	III	IV	
C —	63,60	63,51	—	—	63,74%
H —	6,08	5,84	—	—	5,90 „
Cl	—	—	21,13	20,71	20,92 „

Хлороплатинатъ выпадаетъ въ видѣ оранжеваго осадка при прибавленіи хлорной платины къ раствору вещества въ соляной кислотѣ.

I. 0,1094 гр. вещества при прокаливаніи дали 0,0228 гр. платины.
II. 0,0952 гр. „ „ „ „ 0,0198 гр. „

Найдено Pt:	Слѣдѣетъ для $[C_{18}H_{18}O_2.HCl]_2PtCl_4$:
I — 20,84%	20,69%.
II — 20,80 „	

Хлорауратъ выпадаетъ въ видѣ желтаго осадка при прибавленіи хлорнаго золота.

I. 0,1054 гр. вещества дали 0,0341 гр. золота.
II. 0,1324 гр. „ „ 0,0429 гр. „

Найдено:	Слѣдуетъ для $[C_{18}H_{18}O_2.HCl]AuCl_3$:
I — 32,35%	32,54%.
II — 32,40 „	

Хлорстаннатъ получается въ видѣ осадка свѣтлозеленаго цвѣта при пропусканiи хлористаго водорода черезъ бензольный растворъ, содержащiй частичныя количества вещества и хлорнаго олова; плавится 150°—152°.

I. 0,2846 гр. вещества дали 0,0754 гр. SnO_2 и 0,3585 гр. AgCl.
II. 0,1528 гр. „ „ 0,0406 гр. „ „ 0,1937 гр. „

	Найдено: I	II	Слѣдуетъ для $[C_{18}H_{18}O_2.HCl]SnCl_4$:
Sn —	20,87%	20,93%	21,13%
Cl —	31,17 „	31,29 „	31,47 „

Безводное соединенiе съ бромистымъ водородомъ получается въ видѣ оранжеваго осадка при пропусканiи бромистаго водорода черезъ бензольный растворъ вещества. Высушенное сначала надъ твердой щелочью, потомъ надъ сѣрной кислотой въ вакуумэксикаторѣ соединенiе плавится въ открытомъ капиллярѣ при 157°, въ запаяномъ при 154°, въ обоихъ случаяхъ съ разложенiемъ. При дѣйствiи воды соединенiе тотчасъ же мѣняетъ окраску на желтую, переходя въ гидратъ, а затѣмъ переходитъ въ растворъ, изъ котораго съ теченiемъ времени (3 — 4 часа) выпадаетъ исходное основанiе.

I. 0,1620 гр. вещества дали 0,2985 гр. CO_2 и 0,0682 гр. H_2O.
II. 0,1801 гр. „ „ 0,3328 гр. „ „ 0,0782 гр. „ „
III. 0,2205 гр. „ „ 0,1925 гр. AgBr.
IV. 0,2256 гр. „ „ 0,1975 гр. „

	Найдено: I	II	III	IV	Слѣдуетъ для $C_{18}H_{18}O_2.2HBr$:
C	— 50,25%	50,39%	—	—	50,47%
H	— 4,68 „	4,83 „	—	—	4,67 „
Br	—	—	37,14%	37,19%	37,38 „

Бромстаннатъ выпадаетъ въ видѣ мелкаго желтаго осадка при пропусканiи бромистаго водорода черезъ бензольный растворъ, содержащiй въ молекулярныхъ отношенiяхъ основанiе и бромное олово. Плавится съ разложенiемъ въ открытомъ капиллярѣ 180°—182°, въ закрытомъ 179°—180°.

I. 0,2200 гр. вещества дали 0,0421 гр. SnO_2 и 0,2644 гр. AgBr.
II. 0,2396 гр. „ „ 0,0457 гр. „ „ 0,2851 гр. „

Найдено:		Слѣдуетъ для $[C_{18}H_{18}O_2.HBr]SnBr_4$:
I	II	
Sn — 14,94%	15,02%	15,14%
Br — 50,68 „	50,62 „	50,89 „

Безводное іодистоводородное соединеніе получается въ видѣ коричнево-лиловаго осадка при пропусканіи іодистаго водорода черезъ бензольный растворъ основанія. Промытое сухимъ эфиромъ и высушенное надъ ѣдкой щелочью и сѣрной кислотой оно плавилось въ запаяномъ капиллярѣ 174°—176°. Водой сравнительно легко разлагается.

I. 0,1972 гр. вещества дали 0,2977 гр. CO_2 и 0,0699 гр. H_2O.
II. 0,2229 гр. „ „ 0,3370 гр. „ „ 0,0784 гр. „
III. Іодъ опредѣленъ титрованіемъ по Степанову [1]).

Найдено:			Слѣдуетъ для $C_{18}H_{18}O_2.2HJ$:
I	II	III	
C — 41,18%	41,22%	—	41,38%
H — 3,95 „	3,91 „	—	3,83 „
—	—	48,88%	48,66 „

Соединеніе съ сѣрной кислотой. При смѣшиваніи охлажденныхъ эфирныхъ растворовъ основанія и сѣрной кислоты, взятыхъ въ молекулярныхъ отношеніяхъ, тотчасъ же выпадаетъ желтый осадокъ. Если эфиръ удалить въ эксикаторѣ подъ насосомъ и сухой остатокъ затѣмъ нѣсколько разъ промыть эфиромъ, то послѣдній извлекаетъ замѣтное количество основанія. Нерастворимое въ эфирѣ желтое соединеніе послѣ высушиванія плавится въ запаяномъ капиллярѣ 163°. Оно очень гигроскопично и очень легко растворяется въ водѣ.

I. 0,2097 гр. вещества дали 0,2108 гр. $BaSO_4$.
II. 0,2946 гр. „ „ 0,2955 гр. „

Найдено H_2SO_4 — 42,20% и 42,13%. Слѣдуетъ для $C_{18}H_{18}O_2.2H_2SO_4$ — 42,42%.

Соединеніе съ трихлороуксусной кислотой получается въ видѣ свѣтло-зеленаго осадка при сливаніи эфирныхъ растворовъ основанія и кислоты. Промытое эфиромъ и высушенное въ эксикаторѣ соединеніе плавится съ разложеніемъ при 116°—118°.

Содержаніе трихлоруксусной кислоты опредѣлялось титрованіемъ ѣдкимъ баритомъ. Титръ—0,003835.

---

[1]) Ж. Р. Х. О., **37**, 14 *(1905)*.

I. 0,1358 гр. вещества потребовали 9,2 куб. сант. раствора.
II. 0,1455 гр. „ „ 9,8 „ „ „

Найдено $CCl_3.COOH$: Слѣдуетъ для $C_{18}H_{18}O_2.2CCl_3.COOH$:
I — 55,33%; II — 55,00%. 55,12%.

По вышеприведенной схемѣ образованiя полученное нами основанiе одинъ изъ двухъ содержащихся въ немъ атомовъ кислорода должно содержать въ видѣ воднаго остатка, что и подтверждается отношенiемъ его къ уксусному ангидриду.

Уксусный эфиръ основанiя. 5 гр. основанiя были нагрѣты до кипѣнiя съ 30 гр. уксуснаго ангидрида въ теченiе 45 минутъ. Окрасившаяся въ желтый цвѣтъ жидкость была разложена избыткомъ воды и выпавшее тяжелое желтое масло извлечено эфиромъ, по отгонкѣ котораго оно закристаллизовалось. Послѣ новой кристаллизацiи изъ эфира вещество получилось въ видѣ мелкихъ безцвѣтныхъ кристалловъ съ т. пл. 141°—142°.

I. 0,1117 гр. вещества дали 0,3188 гр. CO_2 и 0,0656 гр. H_2O.
II. 0,1010 гр. „ „ 0,2881 гр. „ „ 0,0600 гр. „

	Найдено: I	II	Слѣдуетъ для $(C_{18}H_{17}O_2)COCH_3$:
C —	77,84%	77,79%	77,92%
H —	6,53 „	6,60 „	6,49 „

Полученный эфиръ не растворяется въ минеральныхъ кислотахъ ни разбавленныхъ, ни крѣпкихъ, за исключенiемъ крѣпкой сѣрной кислоты, въ которой растворяется, давая желто-зеленый растворъ съ красивой фiолетовой флуоресценцiей. При пропусканiи хлористаго водорода черезъ растворъ его въ обыкновенномъ эфирѣ соединенiя также не получается. По отношенiю къ щелочамъ эфиръ оказывается очень стойкимъ, послѣ нагрѣванiя въ запаяной трубкѣ при 100° въ продолженiи 8 часовъ съ избыткомъ 10% спиртоваго ѣдкаго калiя, онъ былъ выдѣленъ обратно послѣ нейтрализацiи щелочи неизмѣненнымъ. Не обладая основными свойствами, эфиръ обнаруживаетъ ясные признаки кислыхъ свойствъ, онъ растворяется въ сравнительно слабыхъ водныхъ растворахъ ѣдкаго калiя, натрiя и соды, давая безцвѣтные растворы, изъ которыхъ эфиромъ не извлекается и выпадаетъ въ видѣ осадка при нейтрализацiи растворовъ кислотами. Съ крѣпкими водными растворами щелочи эфиръ даетъ густое сиропообразное вещество, при прибавленiи воды переходящее въ растворъ, а, отдѣленное отъ щелочи и поставленное въ эксикаторъ, застывающее въ твердую массу.

Если теперь перейти къ вопросу о строеніи вышеописанныхъ солей нашего основанія съ кислотами, то прежде всего необходимо отмѣтить, что составъ всѣхъ безводныхъ солей одинаковъ, на одну частицу основанія въ нихъ содержится во всѣхъ случаяхъ двѣ частицы кислоты. Кромѣ того, изъ состава двойныхъ соединеній слѣдуетъ, что изъ состава соли только одна частица переходитъ въ двойное соединеніе и, слѣдовательно, частицы кислоты въ соли не равноцѣнны. Если стоять на почвѣ оксоніевой теоріи, то оба атома кислорода, входящихъ въ составъ нашего основанія нужно признать оксоніевыми и, принимая во вниманіе строеніе основанія, строеніе солей выразить формулой:

$$\begin{array}{ccccc} & & X & & \\ & & | & & \\ (CH_3)_2C & \text{———} & O & \text{———} & C - C_6H_5 \\ | & & | & & \vdots \\ | & & H & & \vdots \\ | & & X & & \vdots \\ | & & | & & \vdots \\ | & & O - H & & \vdots \\ | & / & | & & \vdots \\ | & / & H & & \vdots \\ C_6H_5 - C & \text{———} & & \text{———} & CH \end{array}$$

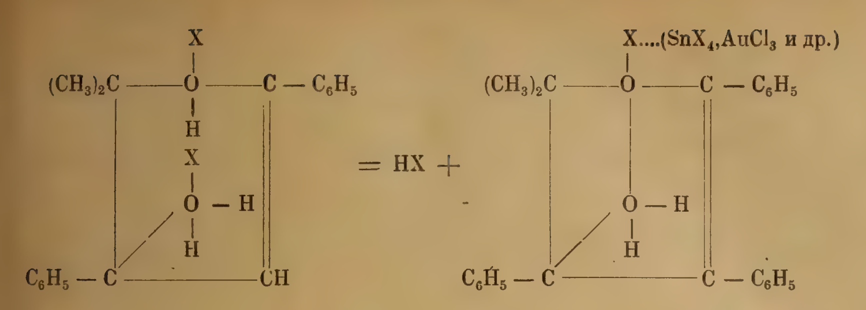
Принимая во вниманіе малую стойкость оксоніевыхъ солей гидроксильнаго кислорода и сравнительно большую кислорода эфирнаго, что видно на слояхъ циметилпирона и фенопирилія, слѣдуетъ признать, что въ двойныхъ соляхъ нашего основанія сохраняется частица кислоты связанная съ эфирнымъ кислородомъ. Но возможно и другое представленіе, если принять во вниманіе что оксоніевыя соединенія одноатомныхъ спиртовъ, какъ показано однимъ изъ насъ [1]), легко превращаются по уравненію:

$$2\, R - \overset{\displaystyle X}{\underset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{O}}}} - H = HX + R - \overset{\displaystyle X}{\underset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{O}}}} - \overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{O}}}} - R$$

По аналогіи съ этимъ превращеніемъ возможно допустить, что и соль дигидрооксифурана при образованіи двойныхъ солей будетъ предварительно терять одну частицу кислоты по уравненію:

---

[1]) Journ. pr. Chem., **88**, 48 *(1913)*; Ж. Р. Х. О., **45**, 1557 (*1913*).



Не понятнымъ остается отсутствіе основныхъ свойствъ въ уксусномъ эфирѣ, не смотря на то, что въ немъ остается не тронутымъ тотъ кислородный атомъ, который въ исходномъ основаніи является наиболѣе основнымъ. Изслѣдованіе будетъ продолжено.

Изъ химической лабораторіи О-ва „Мазутъ".

О вращательной способности, адсорбціи и центрофугированіи растворовъ пепсина.

М. Ракузина.

I. Введеніе.

Примѣненіе упомянутыхъ методовъ изслѣдованія къ нефтямъ, содержащимъ твердые парафины [1]), оказалось настолько удачнымъ по полученнымъ результатамъ, что я рѣшилъ включить въ кругъ своихъ работъ также пепсинъ и бѣлковыя вещества растительнаго и животнаго царства.

Это мнѣ казалось тѣмъ болѣе своевременнымъ, что въ общей литературѣ о бѣлкахъ я замѣтилъ значительные пробѣлы, о которыхъ рѣчь будетъ впереди, а свѣдѣнія о пепсинѣ оказались довольно скудными.

Полагая, что данныя эти могутъ имѣть нѣкоторый интересъ для физіологической химіи, я рѣшаюсь посвятить пепсину настоящее сообщеніе.

---

[1]) Ж. Р. Х. О., *1914*, 592—593.

II. О вращательной способности пепсина.

Пепсинъ хорошо растворяется въ водѣ, вращаетъ вправо, и обнаруживаетъ слѣдующее удѣльное вращеніе:

Таблица I.

№	Растворитель.	l	c	α	$(\alpha)_D$
1	Вода	1 дм.	2,0152	+ 1°,3	+ 64°,5
2	Вода	»	5,274	+ 3°,4	+ 64°,5

III. О положительной и отрицательной адсорбціи пепсина изъ водныхъ растворовъ.

А. Положительная адсорбція. Въ качествѣ адсорбирующаго средства примѣнялся измельченный глиноземъ, и встряхиваніе производилось въ теченіе 1 часа съ 10% глинозема (по вѣсу раствора). Адсорбція значительная, что видно по паденію удѣльнаго вѣса и вращенія раствора. Работа велась съ растворомъ № 2 (таблица I), и результаты видны изъ таблицы II.

Таблица II.

Свойства раствора.	До адсорбціи.	Послѣ адсорбціи.
$D_{19°}$	1,0206	1,0145
α (l=1 dm.)	+ 3°,4	+ 3°,0

В. Отрицательная адсорбція. Въ качествѣ адсорбирующаго средства былъ взятъ, предложенный Лагергреномъ для сахарныхъ, бѣлковыхъ и другихъ растворовъ желатинъ [1]. Къ раствору пепсина ($c = 5{,}248$) было прибавлено 3% желатина (по вѣсу раствора), послѣ чего растворъ былъ подвергнутъ кипяченію въ теченіе нѣсколькихъ минутъ. Дѣйствіе желатина видно изъ нижеслѣдующей таблицы.

[1]) Это изслѣдованіе производится мною надъ цѣлымъ рядомъ веществъ.

Таблица III.

Свойства.	До адсорбціи.	Послѣ адсорбціи.
α	$+3°,2$; ($l=1$ дм.; $c=5,248$)	0°
$D_{20°}$	1,0198	1,0292

Итакъ, отрицательная адсорбція видна изъ увеличенія удѣльнаго вѣса.

Вліяніе растворившейся части желатина на физическія свойства раствора видно изъ нижеслѣдующихъ цифръ: послѣ кипяченія воды съ 3% желатина, растворъ пріобрѣтаетъ слѣдующія свойства:

$$D_{20°}=1,0049$$

$$\alpha=-3°,8\ (l=1\ \text{дм.};\ c=3).$$

Этимъ объясняется уменьшеніе активности раствора пепсина послѣ кипяченія его съ желатиномъ.

IV. Центрофугированіе растворовъ пепсина.

Этимъ имѣлось въ виду выдѣлить пепсинъ изъ раствора, или же расщепить его на составныя части по удѣльному вѣсу ихъ (аналогично твердымъ параффинамъ нефти).

Но оказалось, что послѣ центрофугированія въ теченіи 1-го часа (число оборотовъ — 3000 въ минуту) выдѣлилась только очень незначительная муть.

Изслѣдованіе продолжается.

Петроградъ.
29 ноября 1914 г.

Изъ химической лабораторіи О-ва „Мазутъ“.

Объ оптическихъ и нѣкоторыхъ другихъ свойствахъ бѣлковыхъ веществъ.

М. А. Ракузинъ.

Статья I.

Объ отношеніи сырого бѣлка куриныхъ яицъ къ поляризованному свѣту, адсорбирующимъ средствамъ и центрофугированію.

I. Введеніе.

Не смотря на легкость, съ которой теперь получается кристаллическій альбуминъ, и не смотря на богатую литературу [1]) по химіи и физикѣ протеиновъ вообще, я все же полагалъ, что изученіе нѣкоторыхъ свойствъ сырого яичнаго бѣлка можетъ представить нѣкоторый интересъ. Это мнѣ казалось тѣмъ болѣе цѣлесообразнымъ, что сырой яичный бѣлокъ содержитъ всего около 0,60% золы и 0,25% жира при 13% (приблизительно) альбумина, тогда какъ даже кристаллическій яичный альбуминъ, добытый по Гофмейстеру [2]), считается соединеніемъ съ кислотой и сѣрнокислымъ аммоніемъ.

II. Свойства сырого яичнаго бѣлка.

Вынутый изъ пробитой скорлупы цѣльный бѣлокъ вѣситъ отъ 16 до 25 граммовъ.

Взятый въ работу бѣлокъ вѣсилъ 18,6 гр.; удѣльный вѣсъ при 17°,5 = 1,0379. Для полученія сухаго альбумина, н а в ѣ с к а бѣлка въ нѣсколько граммовъ помѣщается на часовомъ стеклѣ, діаметромъ около 8 сант. Стекло помѣщаютъ на пустую кристаллизаціонную чашку, поставленную на водяную баню. Часовое стекло прикрываютъ воронкой равнаго діаметра.

---

[1]) Обзору этой литературы я полагаю посвятить отдѣльный обзоръ, такъ какъ многія цѣнныя работы девяностыхъ годовъ уже забыты.

[2]) Br. Robertson. Die physikal. Chemie der Proteine (Dresden, *1912*), стр. 277.

При этихъ условіяхъ температура выпариванія не достигаетъ 50°; выпариваніе ведутъ до постояннаго вѣса, что достигается въ теченіе 3 — 4 часовъ [1]). Вѣсъ сухого альбумина оказался равнымъ 15,58%; эта цифра совпадаетъ съ прежними данными Витца, изучавшаго зависимость между концентраціей растворовъ бѣлка и ихъ удѣльнымъ вѣсомъ.

Для опредѣленія удѣльнаго вращенія сырой бѣлокъ былъ помѣщенъ въ трубочку дл. 50 мм., причемъ оказалось $\alpha = -3°,1$.

Если пренебречь содержаніемъ жира и золы [2]), то окажется

$$[\alpha]_D = -\frac{100 \times 3,1 \times 2}{15,58} = -39°,73.$$

При повѣрочномъ опытѣ сырой бѣлокъ былъ разбавленъ, причемъ оказалось $\alpha = -3°,1$; $l = 1$ дм.; $c = 0,50 \, . \, 15,58$ откуда $(\alpha)_D = -39°,73$.

Какъ извѣстно, Панормовъ [3]) доказалъ, что въ яичномъ бѣлкѣ [4]) находятся два альбумина и въ равныхъ количествахъ:

1) Кристаллическій альбуминъ, имѣющій $(\alpha)_D = -23°,6$ [5]).

2) Аморфный альбуминъ, имѣющій $(\alpha)_D = -36°,2$ [5]).

Судя по удѣльному вращенію сырого бѣлка, надо понимать, что количество упомянутыхъ альбуминовъ въ немъ не одинаково, такъ какъ въ противномъ случаѣ мы бы имѣли $(\alpha)_D = -29°,4$.

Есть впрочемъ цифры, близкія и къ этой, а именно 1) Гопкинсъ [6]): $(\alpha)_D = -30°,7$ $[(NH_4)_2SO_4]$ и 2) Осборнъ и Кемпбель [6]) $(\alpha)_D = -28°,6$ до $30°,8$ (H_2O).

Бонджинскій и Зоя [7]) нашли для трехъ фракцій куринаго яичнаго бѣлка, полученныхъ на основаніи различной растворимости въ сѣрнокисломъ аммоніи: 1) $(\alpha)_D = -42°,90$; 2) $(\alpha)_D = -34°,30$ и 3) $(\alpha)_D = -25°,13$.

Эти цифры также говорятъ за то, что обѣ разновидности альбумина находятся въ бѣлкѣ не въ равныхъ количествахъ.

---

[1]) Отгонка воды въ вакуумѣ, въ виду образованія пѣны, не возможна.

[2]) Эти цифры (см. выше) будутъ даны въ слѣдующей статьѣ.

[3]) Ж. Р. Х. О., *1898*, 302 — 310.

[4]) При отсутствіи въ немъ микроорганизмовъ.

[5]) Растворитель 2% $(NH_4)_2SO_4$.

[6]) Br. Robertson, l. c. стр. 311 — 315.

[7]) H. Landolt. Das opt. Drehungsvermögen organ. Verbindungen (Braunschweig, *1898*), стр. 631.

III. Отношеніе сырого бѣлка куриныхъ яицъ къ адсорбирующимъ средствамъ.

А. Положительная адсорбція.

Обычный методъ встряхиванія яичнаго бѣлка и его растворовъ съ пористыми веществами (Al_2O_3, каолиномъ и др.), въ данномъ случаѣ не примѣнимъ, такъ какъ образуется не отстаивающаяся пѣна.

По аналогіи съ параффиновой нефтью былъ примѣненъ способъ настаиванія на порошкѣ Al_2O_3 въ теченіе 24 часовъ. Методъ оказался весьма удачно выбраннымъ, и работа производится слѣдующимъ образомъ: въ фильтраціонную коническую колбу Бунзена всыпается глиноземъ (10% по вѣсу испытуемой жидкости) и на него наливаютъ 50% растворъ сырого яичнаго бѣлка. Затѣмъ изъ колбы выкачиваютъ воздухъ, и оставляютъ стоять на 24 часа. Адсорбирующее дѣйствіе Al_2O_3 выражается въ слѣдующихъ цифрахъ:

Таблица I.

D_{20}		α ($l = 1$ дм.).	
До адсорбціи.	Послѣ адсорбціи.	До адсорбціи.	Послѣ адсорбціи.
1,0156	1,0148	— 2°,4	— 2°

В. Отрицательная адсорбція.

Какъ и при растворахъ пепсина, работа велась съ желатиномъ. 50% растворъ сырого яичнаго бѣлка нагрѣвался въ теченіе 15 мин. на водяной банѣ при 40—50° съ 1% желатина, дѣйствіе котораго выражается въ слѣдующемъ.

Таблица II.

Испытанная жидкость.	Свойства.	До адсорбціи.	Послѣ адсорбціи.
50% растворъ сырого яичнаго бѣлка.	α	— 2°,6	— 3°,4
	D_{15}	1,0189	1,0228

Въ заключеніе считаю нужнымъ указать, что опыты адсорбціи и центрофугированія имѣютъ цѣлью выяснить, нельзя ли этимъ путемъ выдѣлить изъ природнаго яичнаго бѣлка куриныхъ яицъ содержащихся въ немъ разновидностей альбумина.

Въ этомъ направленіи работа продолжается.

Петроградъ.
10 декабря 1914 г.

Изъ химической лабораторіи О-ва „Мазутъ“

Объ оптическихъ и нѣкоторыхъ другихъ свойствахъ бѣлковыхъ веществъ.

М. А. Ракузина.

Статья II.

Объ оптической дѣятельности, адсорбціи и центрофугированіи растворовъ казеина.

I. Объ удѣльномъ вращеніи казеина.

По этому вопросу въ литературѣ [1]) имѣются лишь устарѣвшія данныя Гоппе Зейлера и Бешампа.

По Гоппе-Зейлеру $[\alpha]_D$ для казеина въ зависимости отъ c и растворителя колеблется въ предѣлахъ отъ $-76°$ до $-91°$. По Бешампу $[\alpha]_D = 117{,}7°$ для возможно концентрированнаго раствора.

Эти данныя несомнѣнно нуждаются въ провѣркѣ, такъ какъ теперь мы располагаемъ болѣе чистымъ казеиномъ.

Въ работу былъ взятъ казеинъ, приготовленный по способу Гаммарстена, причемъ получены слѣдующія цифры:

---

[1]) B. Robertson. Die physik. Ch. der Prot. (Dresden, *1912*), 311—315; H. Landolt. Das opt. Drehungsverm. org. Verbindungen. (Braunschweig, *1898*), 624.

Таблица I.

№	Растворители для казеина.	c	l	α	$[\alpha]^{a}$
1	H_3PO_4 (1 : 12)	1,5	1 дм.	— 1°,3	— 86°,6
2	CH_3COOH (96,5%).	3,0	»	— 2,°6	— 86,°6
3	H_2O+0,2% пепсина+2% HCl (1 : 2)	3,03	»	— 2°,9	— 95°,4
4	2% растворъ буры [1])	5,0344	»	— 4°,8	— 95°,3
5	1% » »	6,5	»	— 6°,2	— 95,°4

Отсюда видно, что казеинъ въ первыхъ двухъ растворителяхъ обнаруживаетъ постоянное $[\alpha]_D$ = — 86,6°, а въ остальныхъ растворителяхъ $[\alpha]_D$ = — 95,3° до — 95,4°.

II. Положительная адсорбція растворовъ казеина.

Адсорбціею, какъ и центрофугированіемъ, имѣется въ виду опредѣлить, нельзя-ли разъединить возможныя составныя части казеина по удѣльному вѣсу (по аналогіи съ твердыми параффинами нефти).

Растворъ № 4 (таблица 1) встряхивался въ теченіе 1 часа съ 10% глинозема. Пѣнообразованіе было значительное, хотя и меньше, чѣмъ при растворахъ бѣлка.

Таблица II.

Свойства.	До обработки.	Послѣ обработки.
Удѣльный вѣсъ раствора	1,0235	1.0212
α	— 4°,8	Не опредѣл. въ виду мути.

Значительно полнѣе идетъ адсорбція при настаиваніи на глиноземѣ въ теченіе 24 час. (аналогично параффиновой нефти и яичному бѣлку); изъ сосуда по возможности выкачивается воздухъ (7 мм.).

[1]) Растворъ казеина въ бурѣ пѣнится какъ клей.

Адсорбція выражается въ слѣдующихъ цифрахъ:

Таблица III.

№№ опытовъ.	Растворители.	c	l	Свойства.			
				α		$D_{20°}$	
				До адсорбціи.	Послѣ адсорбціи.	До адсорбціи.	Послѣ адсорбціи.
1	2% растворъ буры	4,7135	—	—4,°5	— 3°	—	—
2	0,7% » »	3,1395	—	—3°,0	— 2°	1,0045	1,0014

III. Центрофугированіе растворовъ казеина.

Центрофугированіе велось въ теченіе 1 часа при 3000 оборотовъ въ минуту. Выдѣлилась лишь ничтожная муть.

Характеръ вещества, поглощеннаго глиноземомъ, имѣетъ быть изслѣдованъ впослѣдствіи.

Петроградъ.
5 декабря 1914 г.

Изъ лабораторіи органической химіи Императорскаго Петроградскаго Университета.

О стереоизомеріи симметричнаго диэтилдифенилэтана.

А. И. Лѣпина и В. Н. Рейха.

I. Теоретическая часть.

Послѣ того какъ однимъ изъ насъ [1]) было доказано образованіе двухъ стереоизомерныхъ симметричныхъ диметилдифенилэтановъ при дѣйствіи магнія или натрія на 1^1-бром- или 1^1-іодэтилбензолъ и способность одного изъ нихъ переходить въ другой при продолжительномъ нагрѣваніи съ небольшимъ количествомъ іода, можно было ожидать, что и въ аналогичныхъ слу-

---

[1]) А. И. Лѣпинъ. Ж. Р. Х. О., **44**, 1190 *(1912)*.

чаяхъ синтеза по остаткамъ будетъ наблюдаться одновременное образованіе двухъ стереоизомерныхъ углеводородовъ, изъ которыхъ одинъ будетъ переходить въ другой въ опредѣленныхъ условіяхъ.

Кромѣ того, желательно было экспериментально выяснить вопросъ объ обратимости реакціи превращенія одного изомера въ другой, а также вопросъ о зависимости образованія того и другого изомера отъ внѣшнихъ условій реакціи—температуры и концентраціи раствора исходнаго вещества.

Поэтому нами былъ полученъ по способу магнійорганическихъ соединеній этилфенилкарбинолъ, а изъ него соотвѣтствующій бромгидринъ, на который мы дѣйствовали натріемъ въ бензольномъ растворѣ ок. 50° или при обыкновенной температурѣ. При этомъ предполагалось, что въ результатѣ нормальнаго теченія реакціи, выражаемаго уравненіемъ

$$2C_6H_5.CHBr.CH_2.CH_3 + 2Na = CH_3.CH_2.CH(C_6H_5).CH(C_6H_5)CH_2.CH_3 + 2NaBr,$$

получатся два стереоизомерныхъ симметричныхъ диэтилдифенилэтана.

Дѣйствительно, наряду съ побочными продуктами дѣйствія натрія на бромгидринъ этилфенилкарбинола, нами были выдѣлены два углеводорода, одинъ изъ которыхъ представлялъ густую безцвѣтную жидкость съ фіолетовой флуоресценціей и температурой кип. 297°—298° (767 мм.), а другой—кристаллическое вещество съ темп. пл. 90° и темп. кип. 304°—305° (767 мм.) [1]).

Судя по результатамъ элементарнаго анализа и опредѣленія молекулярныхъ вѣсовъ по кріоскопическому методу [2]), тому и другому углеводороду отвѣчала одна и та же эмпирическая формула $C_{18}H_{22}$, т. е. они представляли изомерныя вещества.

Оба углеводорода не только при обыкновенной температурѣ, но и при температурахъ ихъ кипѣнія подъ обыкновеннымъ давленіемъ, т. е. около 300° оказались вполнѣ устойчивыми.

Когда же жидкій углеводородъ подвергался продолжительному нагрѣванію въ запаянной стекляной трубкѣ въ присут-

---

[1]) Кромѣ этихъ двухъ углеводородовъ были выдѣлены: 1) продуктъ отнятія элементовъ бромистаго водорода отъ исходнаго бромгидрина—α-фенилпропиленъ, 2) продуктъ возстановленія этого углеводорода — пропилбензолъ и 3) углеводородъ съ темп. кип. ок. 330°, который, повидимому, представлялъ полимеръ α-фенилпропилена (см. экспер. часть).

[2]) Также по найденному молекулярному лучепреломленію жидкаго углеводорода.

ствіи небольшого количества іода, то уже при температурѣ 250°—265° онъ отчасти изомеризовался въ твердый.

Равнымъ образомъ и твердый углеводородъ въ одинаковыхъ съ предыдущими условіяхъ частью переходилъ въ жидкій.

Такимъ образомъ, реакція превращенія жидкаго углеводорода въ твердый оказалась обратимой.

Слѣдовательно, достаточно интенсивное и продолжительное нагрѣваніе какъ жидкаго, такъ и твердаго изомера въ присутствіи іода приводитъ къ одной и той же системѣ подвижного равновѣсія.

При рѣшеніи вопроса о родѣ изомеріи выдѣленныхъ углеводородовъ прежде всего можно было предположить, что они представляютъ физическіе изомеры, при томъ, однако, условіи, что жидкій при обыкновенной температурѣ углеводородъ находится въ состояніи переохлажденія.

Но не говоря уже о томъ, что устойчивость обоихъ изомеровъ даже при температурахъ, на много превышающихъ точку плавленія твердаго и существованіе особой для каждаго изомера температуры кипѣнія противорѣчило нашему представленію о физической изомеріи, превращеніе данныхъ углеводородовъ другъ въ друга нельзя было считать ни монотропнымъ, ни энантіотропнымъ. Въ первомъ случаѣ температуры ихъ плавленія находились бы ниже недостижимой на дѣлѣ точки перехода и превращеніе совершалось бы исключительно въ сторону образованія стабильной формы насчетъ лабильной, а во второмъ точки плавленія обоихъ углеводородовъ лежали бы выше точки перехода; при этомъ образованіе равновѣсной системы при нагрѣваніи было бы возможно только въ этой точкѣ, выше и ниже которой одна модификація нацѣло переходила бы въ другую въ зависимости отъ относительной величины упругости ихъ пара [1]).

На основаніи всего этого осталось допустить, что полученные углеводороды представляютъ либо структурные, либо пространственные изомеры.

Чтобы рѣшить эту дилемму, они были окислены, при чемъ въ обоихъ случаяхъ получился этилфенилкетонъ.

Отсюда слѣдовало, что выдѣленные углеводороды представляютъ одинаково построенные симметричные диэтилдифенилэтаны и что причина различія ихъ свойствъ сводится къ неоди-

---

[1]) Ср. W. Nernst, Theor. Chemie, 93 — 95 *(1913)*.

наковымъ соотношеніямъ атомовъ и атомныхъ группъ въ пространствѣ.

При наличности двухъ асимметричныхъ углеродныхъ атомовъ въ симметрично построенной частицѣ въ теоріи возможны двѣ оптически дѣятельныхъ (*d* и *l*), одна недѣятельная—рацемическая (*d*+*l*) и, наконецъ, одна недѣятельная же въ силу внутренней компенсаціи (*i*) формы:

$$
\begin{array}{ccc}
\text{I.} & \text{II.} & \text{IV.} \\
d & l & i \\
\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C_6H_5 - C - H \\ | \\ H - C - C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array} &
\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ H - C - C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 - C - H \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array} &
\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ H - C - C_6H_5 \\ | \\ H - C - C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array} \\
\multicolumn{2}{c}{\underbrace{\hspace{6cm}}_{\displaystyle d+l \atop \text{III.}}} &
\end{array}
$$

Но при переходѣ изъ твердаго аггрегатнаго состоянія въ жидкое рацемическія тѣла диссоціируютъ на свои активные компоненты [1]).

Поэтому, если жидкій углеводородъ представляетъ смѣсь праваго и лѣваго оптическихъ антиподовъ, то твердый — недѣятельную *i*—форму.

Этотъ выводъ, который покоится частью на опытныхъ данныхъ, частью на теоретическихъ соображеніяхъ, находитъ подтвержденіе въ полной аналогіи свойствъ данныхъ углеводородовъ со свойствами симметричныхъ по строенію представителей стереоизомеріи о двухъ асимметричныхъ углеродныхъ атомахъ въ частицѣ въ другихъ классахъ органическихъ веществъ [2]).

Что касается вопроса о вліяніи температуры на ходъ реакціи образованія выдѣленныхъ стереоизомеровъ, то его нельзя считать достаточно выясненнымъ; впрочемъ, на основаніи полученныхъ,

---

[1]) J. Groh, Ber., **45**, 1441 *(1912)*.

[2]) Cp. Limpricht, Schwanert, Lieb. Ann., **145**, 345 *(1868)*; **160**, 177 *(1871)*; Fittig, Ammann, Lieb. Ann., **168**, 67 *(1873)*; Forst, Zincke, Lieb. Ann., **182**, 254 *(1876)*; Breuer, Zincke, Lieb. Ann., **198**, 153 *(1879)*; Ciamician, Silber. R. A. L. [5], **10**. I, 99 (*1901*). Zincke, Lieb. Ann., **198**, 127 — 128 (*1879)*; J. Wislicenus, F. Seeler, Ber. **28**, 2694 — 2703 (*1895)*. См. также литер. о винныхъ кислотахъ.

правда неполныхъ, экспериментальныхъ данныхъ, можно думать, что повышеніе температуры до 50°, сильно ускоряющее реакцію натрія съ бромгидриномъ, существенно не мѣняетъ выходовъ того и другого углеводорода.

Относительно же вліянія концентраціи исходнаго бромгидрина $C_6H_5 . CHBr . CH_2 . CH_3$ опытъ показалъ, что съ ея возрастаніемъ увеличивается выходъ жидкаго и соотвѣтственно уменьшается выходъ твердаго углеводорода, при чемъ, однако, во всѣхъ случаяхъ жидкій стереоизомеръ количественно преобладаетъ надъ твердымъ [1]).

II. Экспериментальная часть.

А. Синтезъ этилфенилкарбинола по Гриньяру [2]).

Для полученія даннаго спирта было употреблено 88 гр. магніевыхъ опилокъ и 400 гр. бромэтила (темп. кип. 38°,3—39°). Реакція полученія магній-органическаго соединенія велась въ эфирномъ растворѣ при энергичномъ перемѣшиваніи и охлажденіи льдомъ. Къ магнійбромэтилу на слѣдующій день, по предварительномъ охлажденіи смѣсью толченаго льда съ солью, было прилито 350 гр. разбавленнаго сухимъ эфиромъ, свѣжеперегнаннаго бензойнаго алдегида (темп. кип. 178°,5—179°,2). Черезъ сутки, послѣ обычныхъ обработокъ образовавшагося соединенія, продуктъ былъ два раза перегнанъ въ вакуумѣ съ небольшимъ дефлегматоромъ, въ результатѣ чего получилось 347 гр. этилфенилкарбинола съ темп. кип. 102°—103° при 12 мм. давл.

Выходъ спирта 77% теоріи.

Б. Бромированіе этилфенилкарбинола.

Для полученія 1^1-бромпропилбензола, $C_6H_5 . CHBr . CH_2 . CH_3$, этилфенилкарбинолъ въ нѣсколькихъ порціяхъ насыщался бромистымъ водородомъ при 0°, послѣ чего продуктъ реакціи нагрѣвался полчаса въ запаянныхъ стеклянныхъ трубкахъ при 100°.

Послѣ отдѣленія воднаго слоя, промывки и сушки зерненымъ хлористымъ кальціемъ при взбалтываніи, главная масса вещества кипѣла при 100°—101°,5 подъ уменьшеннымъ давл. (10 мм.).

---

1) См. таблицу въ экспер. части.

2) Ср. Е. Вагнеръ, Ж. Р. Х. О., **16**, 322 (*1884*); Ber., **36**, 621 (*1903*); **37**, 2084 (*1904*); **37**, 4539 (*1904*).

Опредѣленіе содержанія брома по Каріусу:

I. Навѣска 0,1910 гр.: 0,1792 гр. AgBr. II. Навѣска 0,1982 гр.: 0,1862 гр. AgBr.

Найдено:		Вычислено для $C_9H_{11}Br$:
I.	II.	
Br — 39,93%	39,98%	40,16%.

Выходъ бромгидрина ок. 78% теоріи.

В. Дѣйствіе натрія на бромгидринъ $C_6H_5 . CHBr . CH_2 . CH_3$.

Реакція велась въ нѣсколько пріемовъ въ бензольномъ растворѣ, обыкновенно при энергичномъ перемѣшиваніи.

Въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ мы исходили изъ 75 гр. бромгидрина и 11 гр. натрія, выдавленнаго въ тонкую проволоку; послѣдняя въ предназначенномъ для реакціи бензолѣ разрѣзалась ножницами на мелкіе кусочки.

Концентрація раствора бромгидрина мѣнялась въ широкихъ предѣлахъ. Ниже приведены результаты трехъ опытовъ, для одного изъ которыхъ бензола было употреблено 575 гр., для другого—262 гр. и для третьяго—88 гр.

Температура въ первыхъ двухъ опытахъ поддерживалась ок. 50°, а третій велся при обыкновенной температурѣ.

Чтобы получить сравнимыя числа, во всѣхъ трехъ случаяхъ соблюдалось возможное единообразіе въ способахъ отдѣленія и очищенія продуктовъ реакціи.

О концѣ реакціи мы судили по исчезновенію зеленаго окрашиванія несвѣтящагося пламени при внесеніи въ него окиси мѣди съ каплею профильтрованнаго раствора.

Послѣдующія операціи состояли въ фильтрованіи реакціонной жидкости черезъ стеклянную вату, извлеченіи остатка вмѣстѣ съ ватой сухимъ эфиромъ въ экстракціонномъ аппаратѣ Соксле (Soxlet); затѣмъ бензольный и эфирный растворы обрабатывались небольшимъ количествомъ воды для растворенія взвѣшеннаго бромистаго натрія и, вслѣдъ за отдѣленіемъ воднаго слоя, сушились зерненымъ хлористымъ кальціемъ. Потомъ эфиръ и бензолъ отгонялись и изъ остатка повторнымъ вымораживаніемъ въ охладительной смѣси и быстрымъ отсасываніемъ выдѣлялся твердый углеводородъ: послѣдній отжимался на пористой пластинкѣ и кристаллизовался изъ спирта, а фильтратъ перегонялся, сначала въ вакуумѣ, потомъ подъ обыкновеннымъ давленіемъ.

Для окончательнаго очищенія и изслѣдованія, соотвѣтствую-

ція фракціи отъ отдѣльныхъ опытовъ были соединены вмѣстѣ, въ результатѣ чего, кромѣ твердаго углеводорода, получились слѣдующія жидкія фракціи: 1) **158° — 163°**; 2) 163° — 172°; 3) **172°—175°**; 4) **297°—305°**; 5) 305°—320° и 6) выше **320°**.

Въ нижеслѣдующей таблицѣ сопоставлены числовыя данныя отъ трехъ предыдущихъ опытовъ, которыя иллюстрируютъ зависимость выходовъ жидкаго углеводорода съ темп. кип. 297°—305° и твердаго отъ концентраціи раствора исходнаго бромгидрина.

№ опыта.	Выходъ жидкаго углеводорода въ процентахъ.	Выходъ твердаго углеводорода въ процентахъ.	Общій выходъ обоихъ углеводородовъ въ процентахъ.	Число гр.-молекулъ въ 1 литрѣ раствора.
I.	25,1	17,8	42,9	0,5
II.	32,1	14,5	46,6	1,02
III.	34,2	11,5	45,7	2,37

a. Фракціи съ темп. кип. 158°—163°, 163°—172° и 172°—175°.

Всѣ три фракціи отличались удобоподвижностью и имѣли углеводородный запахъ.

Третья фракція (т. к. 172°—175°) жадно присоединяла бромъ съ образованіемъ твердаго продукта, который послѣ отжатія на пористой пластинкѣ и двухкратной кристаллизаціи изъ спирта плавился при 66,5°.

Судя по температурѣ кипѣнія и точкѣ плавленія полученнаго изъ нея дибромида [1]), главная ея масса состояла изъ α-фенилпропилена (пропенилбензола).

Вторая фракція (т. кип. 163°—172°) также была обработана бромомъ на холоду; при этомъ выдѣлилось значительное количество дибромида съ т. пл. 66,5°, который былъ отфильтрованъ подъ уменьшеннымъ давленіемъ на холоду.

---

[1]) См. R. Fittig, Ber., **6**, 214 (*1873*); Br. Radziszewski, Jahr., *1874*, 393; Rügheimer, Lieb. Ann., **172**, 129 (*1874*); W. H. Perkin, Jahr., *1877*, 381, 382; F. Tiemann, Ber., **11**, 672 (*1878*); Е. Вагнеръ, Ж. Р. Х. О., **16**, 324 (*1884*); L. Senfter, J. Tafel, Ber., **27**, 2312, 2313 (*1894*); Tiffeneau, C., **139**, 482 (*1904*). Фиттигъ, Радзишевскій, Тиманъ и Рюггеймеръ даютъ слишкомъ низкую температуру кипѣнія для α-фенилпропилена, что объясняется примѣсью къ нему пропилбензола, который несомнѣнно получался у нихъ вмѣстѣ съ первымъ углеводородомъ. Ср. G. Errera, Gaz. chim. ital., **14**, 507 — 508 (*1885*).

Первая фракція (т. кип. 158°—163°) еще присоединила замѣтное количество брома, хотя и безъ образованія осадка. Вмѣстѣ съ фильтратомъ отъ обработки бромомъ второй фракціи она была перегнана въ вакуумѣ, затѣмъ нѣсколько разъ подъ обыкновеннымъ давленіемъ, подъ конецъ надъ натріемъ, послѣ чего получился углеводородъ съ темп. кип. 157° (768 мм.).

Анализъ сожиганіемъ съ окисью мѣди:

I. Навѣска 0,1802 гр: 0,3961 гр. CO_2; 0,1091 гр. H_2O. II. Навѣска 0,1153 гр.: 0,3797 гр. CO_2; 0,1034 гр. H_2O.

	Найдено: I.	II.	Вычислено для C_9H_{12}:
C —	89,86%	89,81%	89,93%.
H —	10,15 „	10,03 „	10,07 „

По температурѣ кипѣнія [1]) и содержанію углерода и водорода выдѣленное вещество представляетъ продуктъ возстановленія α-фенилпропилена — пропилбензолъ [2]).

б. Фракція съ темп. кип. 297°—305°.

Для полученія возможно чистаго вещества, слѣды довольно трудно растворимаго въ спиртѣ твердаго углеводорода были выдѣлены изъ данной фракціи повторнымъ вымораживаніемъ въ охладительной смѣси и быстрымъ отсасываніемъ ея спиртоваго раствора. Послѣ отгонки спирта на водяной банѣ и удаленія его остатковъ съ водою въ вакуумѣ, вещество неоднократно перегонялось подъ обыкновеннымъ давленіемъ надъ натріемъ.

Такимъ путемъ очищенный углеводородъ представлялъ отлично флуоресцирующую густую жидкость съ темп. кип. 297—298° (767 мм.), имѣлъ довольно пріятный запахъ, не кристаллизовался даже въ смѣси твердой углекислоты съ эфиромъ, а замерзалъ въ стекло.

Анализъ сожиганіемъ съ окисью мѣди:

I. 0,1558 гр. вещества дали 0,1299 гр. H_2O и 0,5165 гр. CO_2. II. 0,2236 гр. вещества дали 0,1875 гр. H_2O и 0,7427 гр. CO_2.

	Найдено: I	II.	Вычислено для $C_{18}H_{22}$:
C —	90,42%	90,59%	90,69%.
H —	9,33 „	9,38 „	9,31 „

---

1) R. Fittig, Schaeffer, J. König, Lieb. Ann., **149**, 324 (*1869*); Paterno, Spica, Ber., **10**, 294 (*1877*); P. Wispek, R. Zuber, Lieb. Ann., **218**, 380 (*1883*); R. Schiff, Lieb. Ann., **220**, 93 (*1883*); A. Klages, Ber., **36**, 622 (*1903*); R. Heise, Ber., **24**, 768 (*1891*).

2) Ср. A. Klages, Ber., **36**, 621 (*1903*).

Опредѣленіе молекулярнаго вѣса по кріоскопическому методу въ бензолѣ:

I. Навѣска вещества 0,4716 гр., растворителя 18,11 гр.; депрессія 0°,598. Найден. **M = 217,7.** II. Навѣска вещества 0,7790 гр., растворителя 18,11 гр.; депрессія 0°,978. Найден. **M = 219,9.** Вычисл. дли $C_{18}H_{22}$ **M = 238,18.**

Опредѣленіе плотности при 0° и 20°:

I. Вѣсъ вещества при 0° = 3,2626 гр.; вѣсъ воды при 0° = 3,3487 гр.; d_4^0 = **0,9742.** II. Вѣсъ вещества при 20° = 3,2144 гр.; вѣсъ воды при 20° = 3,3451 гр.; d_4^{20} = **0,9591.**

Опредѣленіе эквивалента рефракціи при 20°:

$n_D^{20°}$ = **1,54622.** Найден. **MR = 78,66;** Вычисл. для $C_{18}H_{22}$ съ двумя фенильными группами **MR = 78,38.**

Окисленіе по способу Вильштеттера [1]).

Къ раствору 9,5 гр. хромоваго ангидрида и 39 гр. кислаго сѣрнокислаго калія въ 70 гр. уксусной кислоты было прибавлено 5 гр. углеводорода въ одинъ пріемъ, послѣ чего производилось энергичное перемѣшиваніе. Когда послѣ сильнаго саморазогрѣванія смѣсь стала остывать, она нагрѣвалась на водяной банѣ при темп. ок. 80°—85° въ теченіе 12 часовъ. Послѣ отгонки съ водянымъ паромъ, извлеченія эфиромъ при отсаливаніи, сушки глауберовой солью и отгонки эфира съ уксусной кислотой подъ обыкновеннымъ и уменьшен. давл., перегонка остатка въ вакуумѣ дала фракцію съ темп. кип. 119°—122° при 24 мм. давл. [2]).

По запаху эта фракція напоминала ацетофенонъ; при ея взбалтываніи съ растворомъ уксуснокислаго калія ($1^1/_2$ мол.) и солянокислаго семикарбазида ($1^1/_2$ мол.) въ смѣси воды (10 куб. сан.) со спиртомъ (5 куб. сан.) образовался семикарбазонъ, для полнаго выдѣленія котораго потребовалось разбавленіе водой. Послѣ отжатія на пористой пластинкѣ и двухкратной кристаллизаціи изъ абсолютнаго спирта получились мелкія иглы, которыя плавились при 173°—175° съ частичнымъ разложеніемъ.

По H. Stobbe и K. Niedenzu [3]) при 173°—175° плавится семикарбазонъ пропіофенона (этилфенилкетона). Но такъ какъ по Blaise [4]) этотъ семикарбазонъ плавится при 182°, то для устраненія сомнѣнія относительно природы полученнаго семикарбазона

---

[1]) Lieb. Ann., **378**, 117 (*1910*).

[2]) Окислилась только часть углеводорода.

[3]) Lieb. Ann., **321**, 103 (*1902*).

[4]) C., **133**, 1218 (*1901*).

былъ приготовленъ этилфенилкетонъ окисленіемъ этилфенилкарбинола хромовой смѣсью, а изъ кетона его семикарбазонъ, который плавился при 173°—175° съ частичнымъ разложеніемъ.

При той же температурѣ плавилась и его смѣсь съ вышеполученнымъ семикарбазономъ.

Опредѣленіе содержанія азота въ семикарбазонѣ полученнаго при окисленіи жидкаго углеводорода кетона:

Навѣска вещества 0,1441 гр.: 27 куб. сант. N (20°; 777 мм.).
Найдено: N — 21,82%. Вычислено для $C_{10}H_{13}N_3O$: N — 21,99%.

в. Фракціи съ темп. кип. 305°—320° и выше 320°.

Весьма небольшая фракція съ темп. кип. 305°—320° очевидно представляла смѣсь углеводорода съ темп. кип. 297°—298° и углеводорода съ т. кип. выше 320°.

Фракція съ темп. кип. выше 320° [1]) была окрашена въ слабо-желтый цвѣтъ и слегка флуоресцировала, растворялась въ эфирѣ, менѣе въ спиртѣ. Такъ какъ вещества было немного, то дальнѣйшее изслѣдованіе не производилось. Этотъ углеводородъ, повидимому, образовался во время перегонки α-фенилпропилена надъ натріемъ и представлялъ его полимеръ (димеръ?).

Дѣйствительно, Errera [2]) при кипяченіи α-фенилпропилена съ натріемъ получилъ продуктъ его полимеризаціи, вѣроятно димеръ, который кипѣлъ ок. 330° и имѣлъ выше описанныя свойства.

г. Твердый углеводородъ.

Для окончательной очистки углеводородъ нѣсколько разъ былъ перекристаллизованъ изъ 95 — процентнаго спирта.

Онъ легко возгонялся, послѣ чего плавился при 90° и кипѣлъ при 304°—305° (767 мм.).

Анализъ сожиганіемъ съ окисью мѣди:

I. Навѣска 0,1788 гр.: 0,1498 гр. H_2O и 0,5922 гр. CO_2. II. Навѣска 0,1100 гр.: 0,0921 гр. H_2O и 0,3648 гр. CO_2.

	Найдено: I.	II.	Вычислено для $C_{18}H_{22}$:
H —	9,37%	9,37%	9,31%.
C —	90,33 „	90,45 „	90,69 „

---

[1]) Главная масса перегналась около 330°.

[2]) Gaz. chim. ital., **14**, 509 (*1885*); Ср. M. Delacre, Bull. Acad. Belg., *1900*, 83 — 84.

Опредѣленiе молекулярнаго вѣса по крiоскопическому методу въ бензолѣ:

Навѣска вещества 0,4091 гр., растворителя 21,86 гр.; депрессiя 0°,413.

Найден. **M = 226,5.** Вычисл. для $C_{18}H_{22}$ **M = 238,18.**

Окисленiе по способу Вильштеттера [1]).

На 5 гр. углеводорода было взято 8,8 гр. хромоваго ангидрида, 35 гр. порошкообразнаго кислаго сѣрнокислаго калiя и 120 гр. уксусной кислоты. Послѣ прибавленiя углеводорода къ окислителю производилось энергичное перемѣшиванiе.

Когда послѣ сильнаго саморазогрѣванiя смѣсь стала охлаждаться, она нагрѣвалась на кипящей водяной банѣ въ теченiе двухъ часовъ.

Послѣ отгонки съ водянымъ паромъ, первая фракцiя извлекалась эфиромъ при отсаливанiи и эфирная вытяжка сушилась глауберовой солью. Изъ остатка отъ отгонки эфира и уксусной кислоты была выдѣлена фракцiя съ темп, кип. приблизительно 110°—115° при 17 мм. давл. съ запахомъ пропiофенона [2]).

Для характеристики выдѣленнаго кетона былъ полученъ его семикарбазонъ взбалтыванiемъ съ растворомъ солянокислаго семикарбазида ($1^1/_2$ мол.) и уксуснокислаго калiя ($1^1/_2$ мол.) въ смѣси воды (6 куб. сант.) со спиртомъ (3 куб. сант.).

Для полнаго выдѣленiя семикарбазона растворъ по окончанiи реакцiи былъ разбавленъ водою. Отфильтрованный и отжатый на пористой пластинкѣ семикарбазонъ послѣ двухкратной кристаллизацiи изъ 95—процентнаго спирта плавился при 173°—175° съ частичнымъ разложенiемъ [3]).

Его смѣсь съ семикарбазономъ этилфенилкетона плавилась при той же температурѣ.

Опредѣленiе содержанiя азота:

Навѣска 0,1695 гр.: 31,7 куб. сант. N (18°; 773,5 мм.).

Найдено: N — 21,88%. Вычисл. для $C_{10}H_{13}N_3O$: N — 21,99%.

Г. Превращенiе жидкаго углеводорода съ темп. кип. 297° — 298° (767 мм.) въ твердый (т. пл. 90; темп. кип. 304°—305° при 767 мм.).

5,1 гр. жидкаго углеводорода нагрѣвались въ теченiе 30 часовъ въ присутствiи 0,07 гр. iода въ запаянной стеклянной трубкѣ

---

[1]) См. выше.

[2]) Окислилась только часть углеводорода.

[3]) См. выше.

при 250°—265°. По охлажденіи вещество закристаллизовалось, но не нацѣло. Оно было растворено въ спиртѣ при нагрѣваніи на водяной банѣ, растворъ обезцвѣченъ небольшимъ количествомъ сѣрнистокислаго натрія [1]) и слитъ съ садка.

Изъ раствора при охлажденіи выпало кристаллическое вещество, остатки котораго были выдѣлены вымораживаніемъ въ охладительной смѣси и быстрымъ отсасываніемъ. Послѣ двукратной промывки спиртомъ на фильтрѣ и кристаллизаціи изъ спирта же оно плавилось при 90°. Получено твердаго углеводорода 1,8 гр.

Примѣсь твердаго углеводорода, полученнаго при дѣйствіи натрія на 1^1 - бромпропилбензолъ, не вызвало депрессіи температуры плавленія.

Послѣ отгонки спирта отъ фильтрата и удаленія его остатка съ водою въ вакуумѣ при нагрѣваніи на водяной банѣ, тщательно слитый съ небольшого осадка жидкій углеводородъ перегнался надъ натріемъ почти нацѣло при 297°—298° (770,5 мм.). Получено жидкаго углеводорода 2,7 гр.

Д. Превращеніе твердаго углеводорода съ т. пл. 90° (темп. кип. 304°—305° при 767 мм.) въ жидкій съ т. кип. 297°—298° (767 мм.).

7,3 гр. твердаго углеводорода нагрѣвались съ 0,10 гр. іода въ теченіе 30 часовъ при 250°—265° въ запаянной стеклянной трубкѣ. По охлажденіи до комнатной температуры вещество закристаллизовалось, но не вполнѣ.

Для отдѣленія продуктовъ реакціи другъ отъ друга и полученія ихъ въ чистомъ видѣ были примѣнены тѣ же манипуляціи, какія въ предыдущемъ опытѣ. Получилось 3,9 гр. кристаллическаго углеводорода съ т. пл. 90° и 3,0 гр. жидкаго, который перегнался надъ натріемъ почти нацѣло при 297—298° (770 мм.).

---

[1]) Выдѣленіе іода гипосульфитомъ имѣетъ то неудобство, что при дѣйствіи на эту соль іодистаго водорода, небольшое количество котораго образуется въ условіяхъ реакціи нагрѣванія, выдѣляется сѣра.

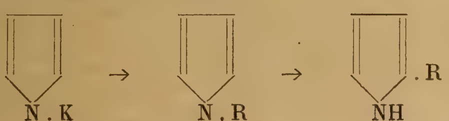
Изъ лабораторіи органической химіи Императорскаго Московскаго Университета.

Объ изомеріи металло-органическихъ соединеній пиррола при дѣйствіи на нихъ хлороугольнаго и угольнаго эфировъ.

В. В. Челинцева и С. Г. Карманова.

Еще въ 80-хъ годахъ Чіамичіаномъ и Денндштедтомъ [1]) было найдено, что при дѣйствіи на пиррол-калій хлорангидридовъ кислотъ, на ряду съ *n*-ацетилированными дериватами пиррола получаются и α-ацетильныя производныя пиррола. Затѣмъ было показано, что и при прежнихъ опытахъ полученія ацетильныхъ производныхъ пиррола, продѣланныхъ въ 1877 г. Р. Шиффомъ [2]) и состоявшихъ въ дѣйствіи на пирролъ ангидрида уксусной кислоты, была получена также смѣсь *n*-и α-продуктовъ [3]). Наконецъ, къ началу 90-хъ годовъ полученіе аналогичной же смѣси *n*-и α-продуктовъ было доказано Чіамичіаномъ и Цанетти [4]) и для болѣе простой реакціи, а именно — дѣйствіи на пирролъ-калій галоидныхъ алкиловъ.

Послѣ извѣстныхъ опытовъ Чіамичіана и Маньяни [5]), показавшихъ, что *n*-производныя пиррола могутъ изомеризоваться въ соотвѣтствующія имъ α-производныя, что было подтверждено, затѣмъ, для алкилированныхъ производныхъ пиррола работами и Пикте [6]), въ химіи пиррола болѣе или менѣе создался взглядъ, что вышеупомянутые α-продукты суть вещества вторичнаго происхожденія, получающіяся изъ первичныхъ *n*-продуктовъ путемъ ихъ изомеризаціи, согласно схемѣ:



Что касается количественнаго соотношенія *n*-и α-продуктовъ въ веществахъ, получающихся при указанныхъ реакціяхъ

1) Ber., **16**, 2353; Gaz. ch. Ital., **15**, 9 и 445.
2) Ber., **10**, 1500.
3) Ber., **17**, 2955.
4) Ber., **22**, 659 и 2515.
5) Ber., **18**, 1828.
6) C. R., **137**, 860; Ber., **28**, 1904.

оказывается, что при дѣйствіи на пиррол-калій простыхъ галоидныхъ алкиловъ получаются главнымъ образомъ *n*-дериваты; при дѣйствіи хлорангидридовъ кислотъ получаются смѣси болѣе или менѣе равныхъ количествъ *n*-и α-изомеровъ; наконецъ, при дѣйствіи ангидридовъ кислотъ получаются, главнымъ образомъ, α-продукты.

Со времени полученія второго ряда металлическихъ производныхъ пиррола, а именно—магній галоидныхъ производныхъ пиррола Б. Оддо [1]) было замѣчено, что при дѣйствіи на эти соединенія хлорангидридовъ кислотъ получаются въ подавляющемъ количествѣ, или даже исключительно, α-дериваты. Въ послѣднее время тоже самое было показано и для реакціи дѣйствія на магній-галоидныя производныя пиррола простѣйшихъ галоидныхъ соединеній, какъ-то CH_3I — (Б. Оддо [2]), C_2H_5Br и C_3H_5Br — (К. Гессъ и Ф. Виссингъ [3]), при чемъ въ этихъ послѣднихъ случаяхъ совсѣмъ не было констатировано образованія N-алкилированныхъ дериватовъ пиррола.

Такъ какъ ясно было, что количественно *n*-производныя пиррола не могли превращаться въ α-производныя, то необходимо было допустить, что ведущая къ образованію исключительно α-производныхъ пиррола реакція изомеризаціи совершается уже въ стадіи полученія металлоорганическихъ соединеній, которыя изъ *n*-дериватовъ превращаются въ α-дериваты, что и было выражено Б. Оддо схемой.

N . MgJ → NH, MgJ

Механизмъ этого превращенія, на основаніи изученія дѣйствія на магній-галоидные дериваты пиррола сложныхъ эфировъ, былъ выраженъ нами съ А. Терентьевымъ [4]) слѣдующимъ образомъ:

NMgJ → N, MgJ

---

[1]) Gaz. Chim. Ital., **39**, I, 649; Ber., **43**, 1012.

[2]) Gaz. Chim. Ital., **43**, II, 504.

[3]) Ber., **46**, 3125; **47**, 1416.

[4]) Ж. Р. Х. О., **46**, 1399 [*1914*].

т. е. какъ превращенiе, сопровождающееся изомеризацiей самаго пиррольнаго кольца. Но въ настоящее время К. Гессъ пошелъ въ этомъ вопросѣ еще дальше [1]), говоря, что при дѣйствiи магнiй-органическаго алкила на пирролъ даже совсѣмъ не образуется *n*-дериватовъ, а прямо получаются α-Mg-X-продукты, согласно уравненiю:

$$\begin{array}{c} HC\!=\!\!=\!\!=\!CH \\ \| \qquad \| \\ HC \quad\; CH \\ \diagdown \;\; \diagup \\ NH \end{array} + C_2H_5MgBr = \begin{array}{c} HC\!=\!\!=\!\!=\!CH \\ \| \qquad \| \\ HC \quad\; C\,.\,MgBr \\ \diagdown \;\; \diagup \\ NH \end{array} + C_2H_6$$

Это свое утвержденiе К. Гессъ основываетъ на фактѣ полученiя имъ аналогичныхъ магнiй органическихъ соединенiй изъ дериватовъ пиррола, заранѣе алкилированныхъ въ *n*-положенiи, напр.,—изъ *n*-метилпиррола, который, какъ оказалось по его опытамъ, реагируетъ съ магнiй-галоидалкиломъ также съ выдѣленiемъ этана и образованiемъ магнiй-органическаго соединенiя:

$$\begin{array}{c} HC\!=\!\!=\!\!=\!CH \\ \| \qquad \| \\ HC \quad\; CH \\ \diagdown \;\; \diagup \\ N\,.\,CH_3 \end{array} + C_2H_5MgBr = \begin{array}{c} HC\!=\!\!=\!\!=\!CH \\ \| \qquad \| \\ HC \quad\; C\,.\,MgBr \\ \diagdown \;\; \diagup \\ N\,.\,CH_3 \end{array} + C_2H_6.$$

Присутствiе указаннаго магнiй-органическаго соединенiя въ конечномъ продуктѣ этой реакцiи было доказано Гессомъ полученiемъ изъ него съ хлорангидридами кислотъ соотвѣтствующихъ предыдущимъ α-производныхъ пиррола. Все это дало Гессу основанiе утверждать, что между калiевыми и магнiй-галоидными производными пиррольныхъ соединенiй существуетъ принципiальная разница: въ то время, какъ первыя слѣдуетъ признать *n*-дериватами, вторыя суть исключительно α-дериваты пиррола и, слѣдовательно, К-и Mg-органическимъ соединенiямъ пиррола должны соотвѣтствовать и совершенно различныя формулы:

$$\begin{array}{c} \overline{\quad\quad} \\ \| \qquad \| \\ \diagdown \;\; \diagup \\ NK \end{array} \quad \text{и} \quad \begin{array}{c} \overline{\quad\quad} \\ \| \qquad \| \\ \diagdown \;\; \diagup \\ NH \end{array}\!MgX$$

Можетъ быть для *n*-алкилированныхъ замѣщенныхъ пиррола это и правильно, но что касается не замѣщенныхъ при *n* пиррольныхъ соединенiй, то полученныя нами новыя данныя при реакцiи дѣй-

---

[1]) Ber., 47, 1416.

ствія угольнаго эфира на магній-бромдериватъ пиррола, которыя мы излагаемъ ниже въ экспериментальной части нашей работы, однако, опровергаютъ эти воззрѣнія Гесса, указывая, что въ извѣстныхъ случаяхъ и изъ магній-галоидныхъ производныхъ пиррола могутъ получаться также и *n*-дериваты, и при этомъ — въ такихъ выходахъ, что эти реакціи ихъ образованія могутъ служить и хорошими реакціями ихъ полученія.

Это заставляетъ насъ думать, что тутъ дѣло не въ принципіальной разницѣ между тѣми и другими металлическими дериватами пиррола, а лишь въ существованіи среди этихъ соединеній особой таутомеріи, подъ вліяніемъ которой въ зависимости отъ реагентовъ, а можетъ быть и среды, процессъ разрѣшается то въ сторону образованія одного изомера, то въ сторону образованія другого изомера, вслѣдствіе чего и получаются въ результатѣ то *n*-продукты, то *α*-продукты.

Чтобы рѣзче подчеркнуть отличіе въ дѣйствіи угольнаго эфира на магній-бромпирролъ сравнительно съ другими упомянутыми выше веществами, и въ частности — съ хлоругольнымъ эфиромъ, мы параллельно опытамъ съ угольнымъ эфиромъ повторяемъ при тѣхъ же самыхъ условіяхъ температуры, концентраціи и быстроты смѣшенія реагентовъ—опыты Б. Оддо съ хлоругольнымъ эфиромъ, и результаты тѣхъ и другихъ опытовъ приводимъ ниже, — одни параллельно другимъ.

Опыты съ хлоругольнымъ эфиромъ.

Магній-органическое соединеніе пиррола было получено изъ 13,5 гр. пиррола и магній-этилбромида, приготовленнаго въ эфирной средѣ по Гриньяру изъ 4,9 гр. магнія и 30 гр. C_2H_5Br.

Хлоругольный этиловый эфиръ — $ClCOOC_2H_5$, въ количествѣ 20,2 гр., вводился постепенно въ растворъ эфира, послѣ чего реакціонная смѣсь нагрѣвалась въ теченіе 2-хъ часовъ на водяной банѣ. Полученный по окончаніи реакціи продуктъ разлагался ледяной водой со льдомъ и для раствopенія гидрата окиси магнія обрабатывался хлористымъ аммоніемъ.

По разложеніи вещество извлекалось эфиромъ; эфирная вытяжка сушилась безводнымъ сѣрнокислымъ натріемъ. По отгонкѣ эфира вещество растворялось въ бензолѣ и кипятилось для освобожденія отъ смолъ съ животнымъ углемъ въ продолженіе 2-хъ часовъ, послѣ чего бензолъ отгонялся и вещество перегонялось

въ вакумѣ при 15 мм. давленія; въ результатѣ были получены слѣдующія фракціи:

I.	до 70°	6,5 гр.
II.	70° — 80°	1,0 „
III.	80° — 130°	2,5 „
IV.	130° — 145°	11,5 „
		21,5 гр.

При повторной перегонкѣ при обыкновенномъ давленіи I фракція дала, главнымъ образомъ, около 6 гр. жидкости, кипѣвшей при 130°—132° и оказавшейся пирроломъ, не вошедшимъ въ реакцію.

При перегонкѣ II и III фракцій вмѣстѣ, температура все время поднималась, совершенно не останавливаясь ни на какой опредѣленной точкѣ; вѣроятно это была смѣсь пиррола съ веществомъ кипѣвшимъ выше.

Наконецъ, изъ IV фракціи было выдѣлено 8 гр. вещества съ точкой кипѣнія 229°—234°, которое оказалось совершенно тождественнымъ съ продуктомъ, полученнымъ Б. Оддо [1], а именно— этиловымъ эфиромъ пиррол-α-карбоновой кислоты; впрочемъ, надо сказать, что эфиръ этотъ, вообще трудно кристаллизующійся, намъ не удалось при этой реакціи получить въ кристаллическомъ состояніи. Выходъ этого продукта на взятый для реакціи пирролъ оказался равнымъ 28%.

Изъ этихъ подробностей, которыхъ нѣтъ у Оддо, видно, что при дѣйствіи хлоругольнаго эфира на магній-бромпирролъ образуется почти исключительно эфиръ α-карбоновой кислоты, природа котораго для этой реакціи была установлена анализомъ и изученіемъ свойствъ Оддо:

Навѣска 0,2060 гр: получено CO_2 — 0,4560 гр.; H_2O — 0,1210 гр.

$C_4H_3NH \cdot COOC_2H_5$.	Вычислено %	C — 60,43;	H — 6,46.
	Найдено „	„ — 60,31;	„ — 6,53.

Эфира же n-карбоновой кислоты при этомъ въ сколько-нибудь замѣтныхъ количествахъ не удается получить; на температурѣ, отвѣчающей его точкѣ кипѣнія, а именно 180°, термометръ совершенно не останавливается; вѣроятно, онъ образуется, но въ очень незначительномъ количествѣ.

Такимъ образомъ, въ то время, какъ при дѣйствіи хлоругольнаго эфира на пирролъ-калій получается почти исключительно

[1] Ber., **43**, 1012; Gaz. Chim. Ital., **40**, II, 353.

n-пирролкарбоновый эфиръ [1]), при такой же реакціи съ магній-бромпирроломъ также почти исключительно образуется α-пирролкарбоновый эфиръ.

Опыты съ угольнымъ эфиромъ.

Для этихъ опытовъ магній-органическое соединеніе было получено также изъ $^1/_5$ гр. молекулы, т.-е. изъ 13,5 гр. пиррола и магній-органическаго соединенія, приготовленнаго въ эфирной средѣ по Гриньяру изъ $^1/_5$ граммолекулы, т. е. 4,9 гр. Mg и 30 гр. C_2H_5Br.

Угольный эфиръ $CO(OC_2H_5)_2$ въ количествѣ также $^1/_5$ граммолекулы, т. е. 23,6 гр. вводился постепенно въ растворѣ эфира, послѣ чего реакціонная смѣсь нагрѣвалась въ теченіе 2-хъ часовъ на водяной банѣ. Полученное по окончаніи реакціи вещество разлагалось водой со льдомъ и для растворенія гидрата окиси магнія обрабатывалось хлористымъ аммоніемъ.

По разложеніи, продуктъ извлекался эфиромъ; эфирная вытяжка сушилась безводнымъ сѣрнокислымъ натріемъ; по отгонкѣ эфира вещество для освобожденія отъ смолъ растворялось въ бензолѣ и кипятилось съ животнымъ углемъ въ продолженіи 2-хъ часовъ; затѣмъ бензолъ отгонялся, а вещество перегонялось въ вакуумѣ при 15 мм. давленія, при чемъ были получены слѣдующія фракціи:

I.	до 70°	5,0 гр.
II.	70° — 80°	13,0 „
III.	80° — 130°	2,0 „
IV.	130° — 145°	3,0 „
		23,0 гр.

При повторной перегонкѣ при обыкновенномъ давленіи I фракція дала пирролъ, кипящій при 130°—131°—около 4,5 гр.

При перегонкѣ II и III фракцій было выдѣлено вещество, хорошо кипѣвшее при 179°—180° при 749 мм. давленія; его оказалось около 8,5 гр.

Удѣльный вѣсъ этого вещества оказался равнымъ $d\frac{18}{4} = 1{,}0697$; показатель преломленія $n_{20} = 1{,}4779$.

---

[1]) Ber., **15**, 2579; Ann. d. Ch., **210**, 400.

Анализъ этого вещества далъ слѣдующіе результаты:

Навѣска 0,1446 гр.; получено CO_2 — 0,3194 гр.; H_2O — 0,0851 гр.
„ 0,2191 гр.; „ N — 19,9 куб. сант. при 21° и 751 мм давленія.

$C_4H_4N.COOC_2H_5$. Вычислено % C — 60,43; H — 6,46; N — 10,07.
Найдено „ „ — 60,24; „ — 6,58; „ — 10,15.

Ясно было, что это былъ этиловый эфиръ *n*-пирролкарбоновой кислоты, или, какъ его еще можно было-бы назвать, пирролоурэтанъ.

Считая на взятое для реакціи количество пиррола, этого продукта получилось около 30%. Наконецъ, изъ IV фракціи было выдѣлено вещество, кипѣвшее около 235°; при стояніи оно выдѣляло небольшое количество кристалловъ, меньше 0,1 гр., которые послѣ перекристаллизаціи изъ эфира и затѣмъ петролейнаго эфира, плавились при 56°; можетъ быть, это былъ не совсѣмъ чистый карбонилпирролъ-*n*-CO-*n*-пирролъ, который лучше можно было бы назвать карбпирридомъ, аналогично карбамиду.

Жидкая часть этой фракціи, очень возможно, состояла изъ α-пирролкарбоноваго эфира, который какъ было упомянуто выше, кристаллизуется вообще очень трудно, но его было въ сыромъ видѣ, не больше 0,5 гр.

Такимъ образомъ, въ этомъ случаѣ реакція, несомнѣнно, главнымъ образомъ протекла по уравненію:

$$C_4H_4N.MgBr + CO(OC_2H_5)_2 = C_4H_4N.COOC_2H_5 + C_2H_5OMgBr.$$

Побочный же кристаллическій продуктъ, полученный изъ IV фракціи—карбпирридъ—въ весьма небольшомъ количествѣ, могъ образоваться, по нашему мнѣнію, въ результатѣ вторичной реакціи:

$$C_4H_4N.COOC_2H_5 + C_4H_4N.MgBr = C_4H_4N.CO.NC_4H_4 + C_2H_5OMgBr.$$

Если принять во вниманіе, что при обычной реакціи полученія *n*-пирролкарбоноваго эфира или пирролоуретана путемъ дѣй-

ствія на пиррол-калій хлоругольнаго эфира получается этого вещества всего лишь около 12%, то ясно, что эта реакція съ угольнымъ эфиромъ, дающая въ результатѣ 30% этого вещества, можетъ служить въ качествѣ реакціи полученія этого пирролоуретана.

Заключеніе.

На основаніи всего предыдущаго намъ кажется, что представленія о K- и Mg- замѣщенныхъ производныхъ пиррола въ той ихъ исключительной формѣ, въ какой они нашли выраженіе въ статьѣ К. Гесса [1]), давшаго имъ принципіально различныя формулы, не вѣрны. Что касается K- производныхъ, то опыты прямо показываютъ, что при реакціяхъ съ ними получаются и *n*- и *α*-производныя пиррола; объяснять же образованіе послѣднихъ при реакціи путемъ перегруппировки первыхъ, по нашему мнѣнію, нельзя уже по одному тому, что такая перегруппировка идетъ, какъ показываютъ опыты съ чистыми *n*-продуктами, лишь при высокой температурѣ и въ запаянныхъ трубкахъ. Что-же касается Mg- производныхъ, то, правда, всѣ опыты до сего времени указывали на то, что имъ, дѣйствительно, какъ будто должны отвѣчать только формулы съ *α*-положеніемъ металлическаго атома; такъ это приняли и Б. Оддо и Р. Вилльштеттеръ и другіе; но теперь, на основаніи вышеописанныхъ опытовъ съ угольнымъ эфиромъ, проведенныхъ въ тѣхъ же температурныхъ условіяхъ и при той же общей методикѣ и давшихъ въ результатѣ почти исключительно *n*-продуктъ, можно утверждать, что и Mg- замѣщенныя пиррола способны давать то *α*-, то *n*- продукты.

Исходя изъ приведенныхъ выше фактовъ, мы полагаемъ, что какъ K-, такъ и Mg- органическія соединенія пиррола представляютъ изъ себя смѣси *n*- и *α*- металло-замѣщенныхъ молекулъ, способныхъ изомеризоваться другъ въ друга по схемѣ:

N . Me → N (. Me)

и что въ зависимости отъ соотношенія между исходными продуктами и природой реагентовъ а, можетъ быть, также и отъ

[1]) Ber., **47**, 1416.

разницы въ скоростяхъ ихъ взаимодѣйствія, въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ и получаются продукты то съ тѣмъ, то съ другимъ соотношеніемъ *n*- и *α*-замѣщенныхъ молекулъ; но, повидимому, у Mg-замѣщенныхъ пиррола всетаки сильнѣе выражена тенденція реагировать чаще въ *α*-формахъ, у K-дериватовъ—въ *n*-формахъ.

Въ чемъ состоитъ разница въ характерѣ молекулъ хлоругольнаго и угольнаго эфировъ, столь близкихъ другъ къ другу по своей конструкціи:

$$\mathrm{CO}\left\langle\begin{array}{l}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{OR}\end{array}\right. \quad \text{и} \quad \mathrm{CO}\left\langle\begin{array}{l}\mathrm{OR}\\ \mathrm{OR}\end{array}\right.$$

сказать трудно; во всякомъ случаѣ, такой рѣзкой разницы въ ихъ дѣйствіи нельзя было предвидѣть.

Впрочемъ, въ нѣкоторыхъ случаяхъ оказывается, что одинъ и тотъ же реагентъ, какъ это было найдено Б. Оддо при скатолѣ съ хлорангидридомъ уксусной кислоты [1]), въ зависимости отъ разницы въ условіяхъ реакціи можетъ вести къ полученію то главнымъ образомъ (при нагрѣваніи) *α*-продукта, то (при низкихъ температурахъ), къ смѣси съ большимъ количествомъ *n*-продукта.

Все это становится яснымъ при допущеніи указанной таутомеріи среди металлоорганическихъ соединеній пиррола, допущеніи, которое своимъ объясненіемъ не только охватываетъ описанную нами выше разницу въ дѣйствіяхъ хлоругольнаго и угольнаго эфировъ, какъ одинъ изъ интересныхъ по своей рѣзкости случаевъ, но и даетъ нить къ пониманію, какъ мы указывали выше, и всѣхъ другихъ реакцій съ металло-органическими соединеніями пиррола, дающихъ въ результатѣ *α*- и *n*-продукты.

---

[1]) Gazz. Chim. Ital., **43**, II, 190.

Изъ лабораторіи органической химіи Императорскаго Московскаго Университета.

Методы полученія α,α-дипиррилкетона.

В. В. Челинцева и Д. К. Скворцова.

Впервые α,α-дипиррилкетонъ былъ полученъ Чіамичіаномъ и Маньяни [1]) въ 1885 году путемъ дѣйствія фосгена на калійпирролъ въ средѣ абсолютнаго эфира съ бензоломъ. Однако, пользоваться этой реакціей въ качествѣ способа полученія α,α-дипиррилкетона оказалось совершенно невозможнымъ, такъ какъ выходъ этого кетона при этой реакціи, считая на исходный пирролъ, дающій 64% калійпиррола, равенъ около 2%. Въ гораздо большемъ выходѣ, а именно—въ выходѣ до 12%, считая также на исходный пирролъ, получается при этомъ *n*-изомеръ α,α-дипиррилкетона, а именно — такъ называемый „карбонилпирролъ", обладающій формулой:

N — CO — N

По аналогіи съ карбамидомъ слѣдовало бы этому продукту правильнѣе дать названіе „карбпиррида". Образованіе его изъ К-пиррола въ преимущественномъ количествѣ сравнительно съ α,α-дипиррилкетономъ лишній разъ подчеркиваетъ тенденцію калійнаго производнаго пиррола реагировать преимущественно въ формѣ *n*-продукта. Этотъ карбпирридъ, какъ тѣло совсѣмъ другого ряда, а не ряда мочевины, рѣзко отличается отъ α,α-дипиррилкетона по многимъ своимъ свойствамъ—по растворимости въ петролейномъ эфирѣ, по способности перегоняться съ парами воды, разлагаемости при кипяченіи съ ѣдкимъ кали и т. п., благодаря чему онъ легко отдѣляется отъ α,α-дипиррилкетона. Температура плавленія карбпиррида—62°—63°, темп. кипѣнія 238°; температура же плавленія α,α-дипиррилкетона равна 160°.

Въ виду малаго выхода α,α-дипиррилкетона при работахъ съ К-пирроломъ и невозможности его полученія другими мето-

---

[1]) Ber., **18**, 419.

дами, изъ которыхъ были испытаны Чіамичіаномъ и Зильберомъ еще раньше и методъ перегонки кальціевой соли α-карбоновой кислоты [1]), понятна попытка Чіамичіана и Маньяни, сдѣланныя ими тотчасъ же послѣ полученія карбпиррида, превратить этотъ продуктъ въ α,α-дипиррилкетонъ [2]). Заключивши карбпирридъ въ запаянную трубку, эти авторы подвергли его нагрѣванію до 250°, въ результатѣ чего, дѣйствительно, оказалось, что около $^{1}/_{4}$ карбпиррида въ этихъ условіяхъ измѣняется, превращаясь въ смѣсь такъ называемаго „пирроилпиррола“ и α,α-дипиррилкетона, по схемѣ:

N — CO — N → N — CO — N → NH — CO — NH

При перекристаллизаціи α,α-дипиррилкетона изъ виннаго спирта, а затѣмъ — кипящаго бензола, промежуточный пирроилпирролъ, которому правильнѣе слѣдовало бы дать названіе „пиррида α-пирролкарбоновой кислоты“, остается въ маточномъ растворѣ. Послѣ отдѣленія этого послѣдняго путемъ перекристаллизаціи изъ бензола, выходъ α,α-дипиррилкетона, считая на карбпирридъ, оказывается приблизительно равнымъ 12%, что на упомянутыя выше 12% основной реакціи съ пирроломъ, составитъ не больше 1,5%.

Такимъ образомъ, и послѣ этой второй реакціи въ запаянной трубкѣ удается довести выходъ α,α-дипиррилкетона всего лишь до $3^{1}/_{2}$%.

Въ виду этого мы рѣшили предпринять выработку новыхъ способовъ полученія α,α-дипиррилкетона, при чемъ для одного изъ этихъ способовъ въ качествѣ исходнаго вещества взяли α-пирролкарбоновую кислоту, а для другого—непосредственно—пирролъ. Результаты этихъ опытовъ нами изложены ниже.

Полученіе α,α-дипиррилкетона изъ α-пирролкарбоновой кислоты.

По аналогіи со сложными эфирами [3]), намъ казалось весьма вѣроятнымъ, что и хлорангидридъ α-пирролкарбоновой кислоты будетъ реагировать съ магній-органическимъ производнымъ пир-

---

1) Ber., **17**, 1152.

2) Ber., **18**, 1828.

3) См. наши изслѣдов. съ А. П. Терентьевымъ. Ж. Р. Х. О., **46**, 1399.

рола, какъ было наблюдено Оддо для другихъ хлорангидридовъ [1]), не до образованія третичнаго алкоголя, а лишь до полученія кетона, въ смыслѣ уравненія:

$$\underset{NH}{\bigcirc}.COCl + \underset{N}{\bigcirc}.MgX = \underset{NH}{\bigcirc}.CO.\underset{NH}{\bigcirc} + ClMgX.$$

Для осуществленія этой реакціи исходная α-пирролкарбоновая кислота нами была обработана пятихлористымъ фосфоромъ въ растворѣ хлороформа по Э. Фишеру [2]).

Для этой реакціи мы брали по 14,5 гр. пирролкарбоновой кислоты въ 110 гр. хлороформа при 29,7 гр. пятихлористаго фосфора и въ результатѣ реакціи, совершающейся на холоду, получали по 9 гр. хлорангидрида α-пирролкарбоновой кислоты, что составляетъ, считая на кислоту, около 54%.

Полученный хлорангидридъ въ сыромъ видѣ плавится въ открытомъ капиллярѣ при 85°, въ запаянномъ капиллярѣ при 89°; по Э. Фишеру онъ долженъ плавится при 90°. Послѣ перекристаллизаціи изъ смѣси эфира съ лигроиномъ въ вакуумѣ онъ полученъ былъ нами въ видѣ тонкихъ иглъ, плавившихся при нѣкоторомъ осмоленіи въ запаянномъ капиллярѣ около 110°. Затѣмъ, этотъ хлорангидридъ, въ количествѣ 7,6 гр. на опытъ, въ растворѣ абсолютнаго эфира, медленно по каплямъ, черезъ капательную воронку приливался къ Mg-органическому соединенію пиррола, полученному въ колбѣ съ обратнымъ холодильникомъ изъ 1,4 гр. магнія, 13 гр. изоамилхлорида въ средѣ эфира и 4 гр. пиррола. При этомъ наблюдалось нѣкоторое разогрѣваніе, а въ результатѣ реакціи получалась твердая масса краснобураго цвѣта, изъ которой по разложеніи холодной водой съ хлористымъ аммоніемъ, былъ выдѣленъ продуктъ, давшій изъ эфирной вытяжки, послѣ сушенія съ прокаленнымъ сѣрнокислымъ натріемъ, хорошо образованные кристаллы. Для очищенія отъ смолистыхъ веществъ этотъ продуктъ былъ растворенъ нами въ горячемъ бензолѣ и растворъ былъ прокипяченъ съ животнымъ углемъ; изъ фильтрата, по отгонкѣ бензола, было получено около 2,5 гр. желтоватаго кристаллическаго вещества, которое затѣмъ обрабатыва-

---

[1]) Ber., **43**, 1012.
[2]) Ber., **44**, 3166.

лось горячимъ петролейнымъ эфиромъ и нагрѣвалось со слабымъ растворомъ KOH. Этими послѣдними двумя операціями полученный кетонъ освобождался отъ изомерныхъ карбпиррида и пиррида α-пирролкарбоновой кислоты, а равно и отъ слѣдовъ могущей остаться отъ реакціи съ хлорангидридомъ свободной α-пирролкарбоновой кислоты.

Послѣ охлажденія изъ раствора съ ѣдкимъ кали нами было получено вещество въ видѣ безцвѣтныхъ иглъ, плавящихся послѣ перекристаллизаціи изъ бензола при 160°, т. е. какъ разъ при температурѣ, отвѣчающей α,-α—дипиррилкетону. При дѣйствіи на это вещество амміачнаго раствора азотнокислаго серебра получалось великолѣпное серебряное зеркало.

Карбпирридъ, если таковой получался при вышеуказанной реакціи, долженъ былъ остаться въ растворѣ петролейнаго эфира, которымъ обрабатывался продуктъ реакціи, но оказалось, что въ петролейномъ эфирѣ оставалось при этомъ не больше 0,05 гр. вещества. Пирридъ же α-пирролкарбоновой кислоты долженъ былъ разложиться при нагрѣваніи съ растворомъ ѣдкаго кали и остаться въ этомъ послѣднемъ; однако—выдѣлить изъ этого раствора α-пирролкарбоновую кислоту совсѣмъ не удалось. На основаніи всего этого можно думать, что въ результатѣ реакціи хлорангидрида α-пирролкарбоновой кислоты съ магній-хлорпирроломъ получается почти исключительно вышеуказанный продуктъ, плавящійся при 160°.

Анализъ этого продукта:

I. Навѣска 0,1408 гр.; получено CO_2 — 0,3483 гр.; H_2O — 0,0678 гр.

II. „ 0,1419 гр; получено 22,1 куб. сант. N при 21°,2 и 747 мм. давленія.

$C_9H_8N_2O$. Вычислено:	% C — 67,50%;	H — 5,00%;	N — 17,50%.
Найдено:	„ „ — 67,46%;	„ — 5,35%;	„ — 17,33%.

Все это точно соотвѣтствуетъ α,α-дипиррилкетону.

Выходъ этого α,α-дипиррилкетона при полученіи его изъ 12,2 гр. α-пирролкарбоновой кислоты въ размѣрѣ 2-хъ граммъ, равенъ на взятый хлорангидридъ приблизительно 20%; при разсчетѣ же на α-пирролкарбоновую кислоту, дающую 54% хлорангидрида, это составитъ около 11%; при выходахъ же, указанныхъ Э. Фишеромъ для хлорангидрида, до 70%, эта цифра должна быть повышена до 14%.

Полученіе α,α-дипиррилкетона изъ магній-органическаго соединенія пиррола и фосгена.

Уже въ опытахъ Чіамичіяна и Маньяни было показано, что при дѣйствіи фосгена на пиррол-калій образуется, хотя и въ небольшомъ количествѣ, α-α-дипиррилкетонъ. На основаніи этого можно было думать, что при дѣйствіи фосгена на магній-органическое производное пиррола, которое реагируетъ чаще въ формѣ α-производнаго, долженъ будетъ получиться этотъ же кетонъ, но въ гораздо большемъ выходѣ, согласно уравненію:

2 (C_4H_3N)MgX + $COCl_2$ = (C_4H_3NH).CO.(C_4H_3NH) + 2ClMgX.

Магній-органическое соединеніе для этихъ опытовъ приготовлено нами изъ 6 гр. Mg., 40 гр. бромистаго этила въ средѣ эфира и 17 гр. пиррола. Для полноты реакціи, послѣ введенія всего пиррола, полученная реакціонная смѣсь нагрѣвалась около $^1/_2$ часа на водяной банѣ. Фосгенъ брался въ теоретическомъ количествѣ въ растворѣ бензола и прибавлялся къ образовавшемуся магній-бромпирролу по каплямъ при охлажденіи сосуда льдомъ съ солью.

Окрашенный въ зеленый цвѣтъ слой магній-бром-пиррола, по прибавленіи всего фосгена, принималъ красно-бурый цвѣтъ. Въ этомъ видѣ вещество оставалось въ покоѣ около одного часа, послѣ чего оно разлагалось холодной водой съ хлористымъ аммоніемъ и извлекалось эфиромъ.

По отгонкѣ эфира получался кристаллическій продуктъ въ видѣ мелкихъ желтоватыхъ палочекъ, которыя очищались нагрѣваніемъ съ растворомъ ѣдкаго кали. По реакціи Бейльштейна въ немъ не оказалось слѣдовъ галоида; съ амміачнымъ растворомъ азотнокислаго серебра онъ давалъ сильное серебряное зеркало.

Путемъ нагрѣванія его съ петролейнымъ эфиромъ, перегонки съ водянымъ паромъ и обработки ѣдкой щелочью, ни карбпиррида ни циррида α-карбоновой кислоты въ сколько-нибудь замѣтномъ количествѣ въ немъ найдено не было; изъ отгона съ водянымъ паромъ было извлечено эфиромъ твердаго вещества всего лишь около 0,35 гр., изъ маточнаго раствора петролейнаго эфира было получено кристаллическаго органическаго вещества лишь около

0,15 гр. Попытка выдѣленія изъ щелочи α-пирролкарбоновой кислоты привела къ отрицательнымъ результатамъ.

Послѣ перегонки съ водянымъ паромъ, обработки петролейнымъ эфиромъ, щелочью и перекристаллизаціи изъ бензола продуктъ плавится при 159°—160°.

Ни оксима, ни семикарбазона получить намъ пока изъ него не удалось; но удалось констатировать, что онъ, во первыхъ, съ $AgNO_3$ въ спиртовомъ растворѣ и нѣсколькими каплями амміака даетъ окрашенное въ желтый цвѣтъ серебряное соединеніе, а во вторыхъ—обладаетъ хорошей способностью растворяться въ соляной кислотѣ, съ которой онъ начинаетъ измѣняться, окрашиваясь въ красный цвѣтъ, лишь спустя $1^1/_2$—2 дня послѣ смѣшенія.

Очень возможно, что этотъ кетонъ обладаетъ большой тенденціей къ переходу въ псевдоформу энольнаго характера, согласно схемѣ:

(NH) — CO — (NH) → (NH) — C(OH) = (N)

чѣмъ, намъ кажется, и можно объяснить: во первыхъ—его индифферентное отношеніе къ гидроксиламину и селикарбазиду, а во вторыхъ—его растворимость въ соляной кислотѣ благодаря наличности въ псевдоформѣ болѣе основного третичнаго азота.

Анализъ на N подтвердилъ его составъ:

Навѣска 0,2334 гр.; получено: 35,2 куб. сант. N при 19°,5 и 765,6 мм. давленія.

$C_9H_8N_2O$. Вычислено: % N — 17,50%.
Найдено „ „ — 17,34%.

Изъ указанныхъ выше взятыхъ для реакціи 17 гр. пиррола этого кетона получено 5,7 гр., что составляетъ на пирролъ 28,5%.

Такимъ овразомъ, этотъ методъ является и болѣе короткимъ по выполненію и гораздо болѣе выгоднымъ въ смыслѣ выходовъ.

α,α-Дипиррилкетонъ самъ по себѣ совершенно устойчивый продуктъ, лишь съ трудомъ поддающійся процессамъ уплотненія, что можно видѣть и изъ приведеннаго выше опыта дѣйствія на него крѣпкой соляной кислоты, но тѣ промежуточные продукты реакціи, изъ которыхъ онъ получается, по-видимому, обладаютъ необыкновенной чувствительностью къ температурнымъ условіямъ.

Повышеніе температуры отъ—14° или 10°—выше, чѣмъ до—5°, ведетъ уже къ осмоленію реакціонной смѣси и образованію значительнаго количества твердаго вещества чернаго цвѣта, гумусообразнаго характера, не поддающагося растворенію ни въ одномъ изъ большого количества перепробованныхъ нами органическихъ растворителей; количество этихъ побочныхъ продуктовъ, которые можно, послѣ обработки веществъ реакціи водой съ хлористымъ аммоніемъ, отфильтровать и взвѣсить,—тѣмъ больше, чѣмъ выше поднималась температура при реакціи. Въ какомъ направленіи дѣйствуетъ на промежуточныя соединенія повышеніе температуры—въ направленіи ли ихъ уплотненія самихъ по себѣ и съ образующимся кетономъ, или же въ направленіи усиленія и усложненія ихъ взаимодѣйствія съ фосгеномъ—сказать пока трудно, но ясно, что при повышеніи температуры этотъ процессъ, судя по образованію вышеупомянутыхъ высокомолекулярныхъ черныхъ, нерастворимыхъ, аморфныхъ веществъ, принимаетъ весьма сложное теченіе, сильно уменьшающее выходы дипиррилкетона. На красный пирролъ эти черные продукты совсѣмъ не похожи; по своимъ особенностямъ они скорѣе напоминаютъ гуминовыя вещества съ азотомъ въ составѣ...

Итакъ изъ всѣхъ вышеприведенныхъ трехъ методикъ полученія α,α-дипиррилкетона — 1) методики Чіамичіака и Маньяни, исходившей изъ К-пиррола и фосгена, 2) нашей первой методики, исходящей изъ α-пирролкарбоновой кислоты и магнійорганическаго соединенія Оддо и 3) нашей второй методики, исходящей изъ того же соединенія Оддо и фосгена — самой лучшей методикой, въ смыслѣ воспроизведенія и даваемаго ею выхода, оказалась третья, при которой выходъ α,α-дипиррилкетона доходитъ до 28,5%. Кромѣ того, эта методика, не смотря на то, что для выработки ея нами было произведено большое количество опытовъ при разныхъ условіяхъ, можетъ податься, какъ намъ кажется, еще дальнѣйшему усовершенствованію, надъ которымъ мы имѣемъ въ виду поработать при послѣдующихъ нашихъ изслѣдованіяхъ иъ области пиррольныхъ соединеній.

О тепловомъ эффектѣ растворенія.

М. Левальта-Езерскаго.

Года три тому назадъ мое вниманіе остановилось на вопросѣ о знакѣ теплового эффекта растворенія. Давно уже извѣстно, что простое предположеніе: сжатію отвѣчаетъ выдѣленіе тепла, а расширенію—его поглощеніе, не оправдывается на чрезвычайно большомъ количествѣ примѣровъ. Въ термодинамикѣ особенное, прямо исключительное значеніе имѣютъ формулы, гдѣ фигурируетъ производная разсматриваемаго свойства по температурѣ. Въ виду этого мнѣ пришла мысль, что, можетъ быть, для рѣшенія вопроса о знакѣ теплового эффекта растворенія важно не самое сжатіе, а его температурное измѣненіе. Когда я хотѣлъ обратиться къ повѣркѣ такой мысли путемъ использованія имѣющихся цифровыхъ данныхъ, то оказалось, что вопросомъ о температурномъ измѣненіи коэффиціента сжатія систематически не занимались. Пришлось выполнить необходимую вычислительную работу, особенно непріятную въ виду отсутствія точныхъ данныхъ для нѣкоторыхъ величинъ.

Возможную связь между температурнымъ измѣненіемъ сжатія и тепловымъ эффектомъ растворенія я выразилъ въ такой формѣ: положительному температурному измѣненію сжатія отвѣчаетъ выдѣленіе тепла, отрицательному — поглощеніе, при чемъ случаи расширенія при образованіи растворовъ я считалъ случаями отрицательнаго сжатія; проще сказать: *когда коэффиціентъ сжатія съ повышеніемъ температуры увеличивается, раствореніе происходитъ съ выдѣленіемъ тепла и, наоборотъ, когда онъ убываетъ, тепло поглощается*. Прежде всего я обратился къ растворамъ солей, и первые три случая, для которыхъ произвелъ вычисленія, дали согласіе съ предполагаемою правильностью; это были водные растворы K_2SO_4, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и NH_4Cl. Замѣчательно, что первая изъ этихъ солей — безводная, при раствореніи вызываетъ сжатіе раствора, знакъ теплового эффекта минусъ (въ термохимическомъ обозначеніи); вторая—водная, вызываетъ сжатіе раствора, тепловой эффектъ плюсъ (рѣдкій случай среди солей, поглотившихъ при кристаллизаціи полное количество молекулъ воды) и NH_4Cl, вызывающій расширеніе, даетъ тепловой эффектъ минусъ. На всѣхъ этихъ примѣрахъ, изъ которыхъ

каждый со стороны разсматриваемыхъ свойствъ является представителемъ цѣлой категоріи растворовъ, предполагаемое соотношеніе подтвердилось, и у меня явилась надежда, что я стою на вѣрномъ пути. Дальнѣйшія вычисленія укрѣпили меня въ этой надеждѣ. Привожу здѣсь перечень растворовъ, обработанныхъ мною съ этой стороны. Растворы эти: K_2SO_4, $MgCl_2 . 6H_2O$, NH_4Cl, $CaCl_2 . 6H_2O$, H_2SO_4, $ZnSO_4 . 7H_2O$, $NaNO_3$, $Pb(NO_3)_2$.

Во всѣхъ случаяхъ вычислялась величина сжатія при раствореніи соли; значеніе этой величины k уясняется непосредственно изъ формулы $k = 1 - \frac{V}{v_1 + v_2}$, гдѣ V — объемъ полученнаго раствора, v_1 и v_2 — объемы воды и растворяемаго вещества (твердой соли) до смѣшенія.

Очевидно, k показываетъ, на какую часть первоначальнаго своего объема (т. е. до смѣшенія) убавился объемъ системы послѣ смѣшенія. Вычислялись въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ значенія V, v_1 и v_2 для двухъ температуръ, а затѣмъ для каждой температуры опредѣлялось соотвѣтствующее ей k. Вычисленія вездѣ дальше производились на 100 гр. раствора [1]).

K_2SO_4. $t_1 = 18°$, $t_2 = 20°$. 5 гр. K_2SO_4 въ 100 гр. раствора.
Для 18°:
$v_1 = 95{,}1311$
$v_2 = 1{,}8754$ (Tbl).
Для раствора $d\frac{18}{4} = 1{,}0395$ (по К.)
$V_{18} = 96{,}199$ $k = 0{,}00831$.
Для 20°: V_{20} было найдено интерполяціей (Tbl.)

$$k = 0{,}00792.$$

$k_{20} < k_{18}$. Тепловой эффектъ растворенія отрицательный.

$MgCl_2 . 6H_2O$. Плотность раствора взята изъ книги Менделѣева: „Изслѣдованіе водныхъ растворовъ по удѣльному вѣсу“. Плотности раствора выведены изъ опредѣленій О. надъ 2,37% растворомъ $MgCl_2$.

$d\frac{15}{4} = 1{,}0189$, $d\frac{20}{4} = 1{,}0181$.

2,37 гр. безводной соли соотвѣтствуютъ 5,0599 гр. $MgCl_2.6H_2O$, кристаллизаціонной воды здѣсь 2,6899 гр.

---

[1]) Вездѣ далѣе употребляются такія сокращенія: А — Андреэ, Zeit. phys. Chem., **76** *(1912)*; Б — Бремеръ, ibid., **3**; Г — Герляхъ; К — Кольраушъ; Кр. — Кремерсъ; Л. — de Lannoy, Zeit. phys. Chem., **18**; М. — Менделѣевъ. „Изслѣдованіе водныхъ растворовъ; О. — Оствальдъ; Р. — Ретгерсъ, Zeit. phys. Chem., **3** и далѣе; Tbl.—Landolt und Bernstein, Physikalisch-Chemische Tabellen; Ш. — Шмидтъ.

Объемъ твердой соли вычисленъ на основаніи наблюденій Дьюара (Tbl.) $d_{17} = 1,569$, $\alpha = 0,0001072$.

$k_{18} = 0,00118$

$k_{20} = 0,00131$ $k_{20} > k_{18}$

Тепловой эффектъ плюсъ.

NH_4Cl. Плотность твердой соли по Дьюару при 17° = 1,520 (Tbl)

$\alpha = 0,0001856$ (Tbl. по Физо).

I. 5,61% NH_4Cl.

Для 15°: d для раствора (*М.*, 392) = 1,0167

$k_{15} = -0,00200$.

Для 20°: d для раствора = 1,0174

$k_{20} = -0,00216$.

$k_{20} < k_{15}$. Тепловой эффектъ минусъ.

II. 8,64% NH_4Cl.

$k_{15} = -0,00414$ $k_{20} < k_{15}$.

$k_{20} = -0,00437$

III. 14,84% NH_4Cl.

$k_{15} = -0,00865$

$k_{20} = -0,00910$ $k_{20} < k_{15}$.

IV. 20,68% NH_4Cl.

$k_{15} = -0,01474$

$k_{20} = -0,01533$ $k_{20} < k_{15}$.

Здѣсь высказанное выше правило подтвердилось на растворахъ четырехъ концентрацій.

$CaCl_2.6H_2O$. *М.* 404 и 405 (по Кр.).

Для твердой соли $CaCl.6H_2O$ по Дьюару (Tbl.)

$d\frac{15}{4} = 1,6945$

$d\frac{19,5}{4} = 1,6940$.

I. 5% $CaCl_2$ (NB. Разсчетъ вездѣ производится на водную соль, т. е., вычисляется, напримѣръ, сколько гр. водной соли соотвѣтствуетъ 5 гр. безводной соли).

$k_{15} = -0,0008$ $k_{19,5} < k_{15}$

$k_{19,5} = -0,0011$ Тепловой эффектъ минусъ.

II. 10% $CaCl_2$.

$k_{15} = -0,00285$ $k_{19,5} < k_{15}$.

$k_{19,5} = -0,00333$

III. 20% $CaCl_2$.

$k_{15} = -0,0113$ $k_{19,5} < k_{15}$.

$k_{19,5} = -0,0123$

IV. 30% $CaCl_2$.

$k_{15} = -0,0283$ $k_{19,5} < h_{15}$.

$k_{19,5} = -0,0297$

$Pb(NO_3)_2$. Плотность тв. соли по Р., растворовъ по Л.

Для твердой соли d_{23} принята равной d_{20}, такъ какъ ошибка въ предѣлахъ погрѣшностей опредѣленія d).

4% $Pb(NO_3)_2$.

$k_{20} = 0,00310$ $k_{23} < k_{20}$.

$k_{23} = 0,00242$ Тепловой эффектъ минусъ.

$NaNO_3$ по Р. и Л.

$4\%NaNO_3$.

$k_{15} = 0{,}00591$ $k_{20} < k_{15}$

$k_{20} = 0{,}00555$ Тепловой эффектъ минусъ.

$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$.

Плотность твердой соли по опред. А.

Коэффиціентъ термич. расширенія принятъ = 0,0001 (по Р.)

Плотность раствора для содержанія $5\%ZnSO_4$.

при 15° по М. 487;

при 18° по К.

5 гр. $ZnSO_4$ соотвѣтствуютъ 8,9053 гр. $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$.

$k_{15} = 0{,}00637$ $k_{18} < k_{15}$.

$k_{20} = 0{,}00620$ Тепловой эффектъ минусъ.

H_2SO_4. М. 247.

I. $10\%H_2SO_4$.

$k_{10} = 0{,}0181$ $k_{20} > k_{10}$

$k_{20} = 0{,}0188$ Тепловой эффектъ плюсъ.

II. $50\%H_2SO_4$.

$k_{10} = 0{,}05925$ $k_{20} > k_{10}$

$k_{20} = 0{,}0718$

III. $90\%H_2SO_4$.

$k_{10} = 0{,}0316$ $k_{20} > k_{10}$

$k_{20} = 0{,}0681$.

На приведенныхъ здѣсь восьми примѣрахъ указанная выше связь между температурнымъ измѣненіемъ коэффиціента сжатія и тепловымъ эффектомъ растворенія нашла себѣ полное подтвержденіе. Очевидно, этихъ примѣровъ недостаточно, а производить новыя вычисленія—работа въ высокой степени неблагодарная въ виду трудности имѣть достаточно точныя опредѣленія плотности для твердыхъ тѣлъ. Естественно было отъ растворенія обратиться къ явленіямъ разбавленія: здѣсь приходится имѣть дѣло только съ удѣльными объемами жидкостей; оставалось только найти путь для такого перехода.

Возьмемъ растворъ какой-нибудь, извѣстной намъ, концентраціи $n\%$ и разбавимъ его до другого, заранѣе заданнаго нами содержанія $m\%$. Обозначимъ все количество тепла, которое выдѣлилось или поглотилось при образованіи раствора, содержащаго $n\%$ растворенного вещества, буквою P; при разбавленіи этого раствора до содержанія $m\%$ выдѣлилось или поглотилось количество тепла L_m.

Тогда $P + L_m = Q_m$ (1),

гдѣ чрезъ Q_m обозначено количество тепла, выдѣлившагося или поглощеннаго при раствореніи такого количества вещества, которое со всею имѣющеюся въ концѣ процесса разбавленія водою образовала $m\%$-ный растворъ.

Въ другой разъ возьмемъ тотъ же $n^0/_0$-ный растворъ и въ томъ же количествѣ, но теперь разбавимъ еще больше — до содержанія $l^0/_0$, гдѣ l, повторяю, меньше m. Опять будемъ имѣть равенство:

$$P + L_l = Q_l \ (2).$$

Вычтемъ изъ (1) равенства (2):

$$L_m - L_l = Q_m - Q_l.$$

Замѣтимъ, что Q_m и Q_l представляютъ значенія теплоты растворенія вещества, взятаго въ обоихъ случаяхъ въ одинаковыхъ количествахъ, но раствореннаго не въ одинаковыхъ количествахъ воды: Q_m соотвѣтствуетъ растворенію въ меньшемъ количествѣ, Q_l — въ большемъ количествѣ воды. Извѣстно, что абсолютная величина теплового эффекта растворенія больше при одинаковыхъ количествахъ раствореннаго вещества — для того случая, когда это вещество растворяется въ большемъ количествѣ воды. Знакъ + или — для разности теплотъ разбавленія даетъ, такимъ образомъ, прямое указаніе на знакъ теплового эффекта растворенія.

Для теплоты растворенія и для сжатія была указана и подтверждена вычисленіями вполнѣ опредѣленная и простая связь; между тепловымъ эффектомъ растворенія и тепловымъ эффектомъ разбавленія тоже существуетъ указанная въ (3) простая связь; естественно было ожидать, что указанная вначалѣ связь между явленіями сжатія и тепловыми проявится также и для случаевъ разбавленія.

Вычисленія производились такимъ образомъ. Растворъ, содержащій $n^0/_0$ раствореннаго вещества, разбавлялся при температурѣ t до содержанія $m^0/_0$; вычислялась величина сжатія k, которымъ сопровождался этотъ процессъ разбавленія. Затѣмъ, тотъ же $n^0/_0$-ный растворъ разбавлялся до содержанія $l^0/_0$ $(l < m)$, и опять вычислялась величина сжатія k_2. Наконецъ, бралась разность $k_1 - k_2$. Подобныя же вычисленія производились для другой, болѣе высокой температуры t', при чемъ опять вычислялось значеніе разности $k_1' - k_2'$.

Во всѣхъ вычисленныхъ случаяхъ оказалось: если съ возрастаніемъ температуры разность $k_1 - k_2$ становится больше (алгебраически), вещество растворяется съ выдѣленіемъ тепла, и наоборотъ.

Въ прилагаемой здѣсь таблицѣ сдѣлана сводка результатовъ этихъ вычисленій.

	t	Концентрація раствора.		Коэффиціентъ сжатія k_1 и k_2 при t_1 и t_2	$k_1 - k_2$	
		Исходнаго.	Послѣ разбавленія.			
Li Cl. +	0°	35,02	19,27	0,001594	— 0,003592	+
M. 385 по Кр.		35,02	11,90	0,005186		
	20°	35,02	19,27	0,00081	— 0,00326	
		35,02	11,90	0,00407		
NaCl. —	15°	20	10	0,00296	— 0,00490	—
M. 394 и 395.		20	5	0,00786		
	20°	20	10	0,00251	— 0,00524	
		20	5	0,00775		
KCl.—	15°	25	15	0,003054	— 0,001228	—
M. 401 по Кр.		25	5	0,001775		
	19°,5	25	15	0,002804	0,001073	
		25	5	0,001731		
NaJ.+	0°	50	38,9	0,006904	— 0,034217	+
M. 435 по Кр.		50	24,1	0,041121		
	10°,5	50	38,9	0,005007	— 0,03187	
		50	24,1	0,038194		
KBr.—	10°	30	20	0,00247	— 0,00015	—
K. и Л.		30	10	0,00262		
	20°	30	20	0,00180	— 0,00041	
		30	10	0,00221		
$NaNO_3$.—	10°	20	10	0,00396	0,00070	—
Л.		20	4	0,00326		
	20°	20	10	0,00349	0,00049	
		20	4	0,00300		
KNO_3—	15°	20,36	12,52	0,001366	0,000325	—
M. 477 по Ш.		20,36	4,26	0,001041		
	20°	20,36	15,52	0,001278	0,000312	
		20,36	4,26	0,000966		

	t	Концентрація раствора.		Коэффиціентъ сжатія k_1 и k_2 при t_1 и t_2	$k_1 - k_2$	
		Исходнаго.	Послѣ разбавленія.			
NH_4NO_3.—	10°	20	12	— 0,005121	— 0,00497	—
Л.		20	4	— 0,000147		
	20°	20	12	— 0,005372	— 0,00500	
		20	4	— 0,000367		
Na_2CO_3.+	15°	10,14	7,459	— 0,00540	— 0,00411	+
Б.		10,14	3,243	— 0,00129		
	20°	10,14	7,459	— 0,00550	— 0,00400	
		10,14	3,243	— 0,00150		
K_2CO_3.+	15°	30	20	0,00884	0,00034	+
М. 480 по Г.		30	10	0,00850		
	20°	30	20	0,00847	0,00037	
		30	10	0,00810		
$MgCl_2$.+	20°	32,3	19,6	0,00560	0,00091	+
М. 397 по Кр.		32,3	8,0	0,00469		
	40°	32,3	19,6	0,00540	0,00104	
		32,3	8,0	0,00436		
Сахаръ.—	15°	43,18	27,54	0,001061	0,000405	—
М. 503 по Кр.		43,18	8,67	0,000656		
	20°	43,18	27,54	0,001007	0,000357	
		43,18	8,67	0,000650		

Въ первомъ столбцѣ этой таблицы знаки + и — даютъ знакъ теплового эффекта того вещества, рядомъ съ формулой котораго они стоятъ.

Въ послѣднемъ столбцѣ указывается знакъ термическаго измѣненія разности $k_1 - k_2$.

Во всѣхъ случаяхъ вычисленія указали на существованіе параллелизма между явленіями тепловыми и явленіями сжатія растворовъ. Разсужденія о томъ, въ какомъ видѣ представляется мнѣ внутренній смыслъ этого параллелизма, я надѣюсь изложить въ скоромъ времени въ особой статьѣ; теперь же ограничусь указаніемъ на то, что природа раствореннаго вещества не играетъ въ этихъ разсужденіяхъ никакой роли. Къ сожалѣнію, въ приведенныхъ здѣсь таблицахъ среди растворовъ солей только два вещества не солеобразныхъ: сѣрная кислота и сахаръ, но увеличить ихъ число оказалось дѣломъ очень труднымъ по недостатку точныхъ цифровыхъ данныхъ. Здѣсь я только укажу, что нужно имѣть одно существенное ограниченіе: растворенное вещество не участвуетъ въ образованіи паровъ надъ растворомъ.

Еще до того времени, какъ передо мною выяснился упомянутый путь разсужденій и вытекающее отсюда ограниченіе, мною были произведены вычисленія для нѣкоторыхъ органическихъ веществъ. Прежде всего вычислительной обработкѣ подвергся рядъ смѣсей: этиловый спиртъ и вода. Къ моему удивленію оказалось, что не только указанное выше правило подтверждается для всевозможныхъ процентныхъ отношеній компонентовъ, но даже максимумъ теплового эффекта смѣшенія отвѣчаетъ максимуму термическаго измѣненія коэффиціента сжатія. Только потомъ, познакомившись съ изслѣдованіемъ Дорошевскаго о водныхъ растворахъ спиртовъ, я убѣдился, что другіе спирты въ мою схему не укладываются. Было вычислено термическое измѣненіе коэффиціента сжатія и для нѣкоторыхъ другихъ смѣсей, — прямыхъ указаній на то, что эти смѣси не слѣдуютъ правилу, я не встрѣтилъ: правда, число такихъ примѣровъ не велико. Здѣсь я укажу на изслѣдованіе Е. В. Бирона: „Сжатіе при смѣшеніи нормальныхъ жидкостей". На нѣсколькихъ примѣрахъ смѣсей, для которыхъ я нашелъ указаніе о тепловомъ эффектѣ смѣшенія, оказалось, что указываемая мною правильность или подтверждается или же вопросъ остается открытымъ въ виду отсутствія указаній, къ какой температурѣ относится данный тепловой эффектъ. Думаю, что для этихъ смѣсей указанная правильность будетъ наблюдаться въ большинствѣ случаевъ. Особенно интересенъ случай смѣшенія хлорбензола и бромбензола. Цифровыя данныя для этихъ примѣровъ, вмѣстѣ съ новыми примѣрами, будутъ приведены въ слѣдующей моей статьѣ.

Мнѣ остается еще разъ возвратиться ко второй моей таблицѣ,

чтобы указать еще на одно замѣчательное проявленіе параллелизма между явленіями тепловыми и явленіями сжатія. Томсенъ (см. 1-й томъ его термохимическихъ изслѣдованій) даетъ такое правило, какъ результатъ опредѣленія теплотъ разбавленія при двухъ различныхъ температурахъ: „Независимо отъ знака теплового эффекта, который наблюдается при разбавленіи воднаго раствора, измѣненіе теплового эффекта при повышеніи температуры всегда положительно", т. е., если при разбавленіи происходитъ выдѣленіе тепла, то это выдѣленіе тепла при одинаковомъ разбавленіи для высшей температуры даетъ большее значеніе; при отрицательномъ тепловомъ эффектѣ будетъ наоборотъ, т. е. абсолютная величина его при болѣе высокой температурѣ будетъ меньше. Если просмотрѣть таблицу вторую, то окажется: Измѣненіе коэффиціента сжатія при разбавленіи съ повышеніемъ температуры всегда происходитъ въ одномъ направленіи, именно — оно отрицательно. Здѣсь точно также не нашлось ни одного исключенія изъ этого правила.

По поводу статьи Е. В. Бирона и О. М. Моргулевой.

Е. И. Орлова.

Въ 8 вып. Ж. Р. Х. О. за 1914 г. (1598 стр.) напечатанъ очень интересный докладъ Бирона и Моргулевой: „Окраска смѣсей анилиновъ съ ароматическими нитросоединеніями".

Авторы сравниваютъ вычисленныя ими на основаніи опытныхъ данныхъ величины $iV = J$ съ величинами J, вытекающими изъ теоретическаго у-нія $J = 4x\ (1 - x)$; для наглядности они строятъ теоретическую кривую, соотвѣтствующую послѣднему уравненію, и соотвѣтственныя точки этой кривой сравниваютъ съ точками, вычисленными ими на основаніи своихъ опытовъ; при чемъ находятъ смѣщеніе точекъ, полученныхъ опытнымъ путемъ, въ большинствѣ случаевъ, или вправо, или влѣво по отношенію къ теоретической кривой. Если бы авторы для своихъ вычисленій взяли то же у-ніе, но только въ общемъ видѣ: $J = 4\ mx\ (1 - mx)$, то получили бы теоретическую кривую, смѣщенную или вправо, или влѣво отъ кривой, удовлетворяющей у-нію $J = 4x\ (1 - x)$, въ зависимости отъ величины коэффиціента m: при $m < 1$, вправо; при $m > 1$, влѣво, и тогда результаты ихъ опытныхъ данныхъ

были бы ближе къ этой новой кривой. Коэффиціентъ m легко вычислить, допустивъ максимумъ величины J, равный 1, при 50 молек. % анилиновъ. Если $4mx(1-mx)=1$, то $mx=0{,}5$; отсюда $m=\frac{0{,}5}{x}$ для каждаго отдѣльнаго опыта. Напр., для таблицы I (опытъ со смѣсью $C_6H_5NH_2$ съ $C_6H_5NO_2$) $m=\frac{0{,}5}{0{,}528}=0{,}946$; для таблицы 5 (опытъ со смѣсью $C_6H_5N(CH_3)_2$ и $C_6H_5(NO_2)$: $m=\frac{0{,}5}{0{,}452}=1{,}106$; для таблицы 6 (смѣсь диметиланилина съ о-нитротолуоломъ): $m=\frac{0{,}5}{0{,}488}=1{,}024$ и т. д.

Принявъ $m=0{,}946$ и $m=1{,}106$ для смѣсей анилина и диметиланилина съ нитробензоломъ, вычислимъ величины J изъ формулы: $J_m=4mx\ (1-mx)$ и сравнимъ ихъ съ найденными авторами статьи опытно величинами J:

Къ таблицѣ 1.

$m = 0{,}946.$

x	$J_m = 4mx(1-mx)$	J (авторовъ).	$\frac{J}{J_m}$:
0,114	0,3858	0,36	0,932
0,327	0,854	0,79	0,925
0,528	1	1	1
0,715	0,875	0,94	1,073
0,911	0,476	0,54	1,13

Въ отношеніи $\frac{J}{J_m}$: мы имѣемъ минимумъ до точки соотвѣтствующей 1, т. е. раньше, чѣмъ введемъ 0,5 мол. анилина.

Къ таблицѣ 5.

$m = 1{,}106.$

x	$J_m = 4mx(1-mx)$	J (авторовъ).	$\frac{J}{J_m}$:
0,072	0,29366	0,34	1,159
0,260	0,8176	0,87	1,064
0,452	1	1	1,00
0,653	0,8024	0,85	1,059
0,878	0,113	0,33	2,92

Въ отношеніи $\frac{J}{J_m}$: имѣемъ минимумъ при $x=0{,}452$, т. е. раньше, чѣмъ ввели 0,5 мол. диметиланилина. Сопоставляя величины, вычисленныя изъ уравненія $J_m=4mx\ (1-mx)$ съ величинами, вычисленными изъ у-нія $J=4x\ (1-x)$, мы получимъ

при $m < 1$ сдвигъ по отношенію кривой, соотвѣт. $J=4x(1-x)$, направо; при $m > 1$, сдвигъ влѣво.

1) Итакъ, принявъ за теоретическую кривую — кривую, удовлетворяющую въ каждомъ отдѣльномъ опытѣ $J_m = 4mx(1-mx)$, мы получимъ сближеніе величинъ вычисленныхъ съ найденными опытно болѣе значительное, чѣмъ это даетъ сближеніе ихъ съ величинами, вычисленными изъ формулы $J = 4x(1-x)$.

2) Для нахожденія величинъ J ($= iV$) авторы доклада пользовались молекулярными объемами V, вычисленными ими въ предположеніи, что молек. объемы пропорціональны смѣси взятыхъ компонентовъ. Съ этимъ нельзя согласиться: между компонентами смѣси происходитъ нѣкоторая реакція вслѣдствіе образованія какого то новаго вещества или равновѣсія, вызывающаго окраску смѣси; въ такомъ случаѣ удѣльн. вѣсъ смѣси не долженъ соотвѣтствовать уд. вѣсу, вычисленному теоретически пропорціонально входящимъ компонентамъ. Поэтому, для вычисленія молекул. объемовъ смѣси слѣдовало бы авторамъ измѣрить уд. вѣса смѣсей и, на основаніи ихъ, судить о молекулярныхъ объемовъ. Тогда они получили бы величины послѣднихъ нѣсколько другія, чѣмъ принятыя ими, и тогда вычисленныя величины J ($= iV$) болѣе бы соотвѣтствовали величинамъ $J_m = 4mx(1-mx)$. По крайней мѣрѣ въ этомъ я вижу объясненіе минимума для отношеній $\frac{J}{J_m}$.

3) Если принять во вниманіе еще возможныя ошибки въ колориметрическихъ измѣреніяхъ до 2%, то послѣднее обстоятельство является дальнѣйшимъ плюсомъ для принятія закона, соотвѣствующаго у-нію: $J = 4mx(1-mx)$.

4) Въ смѣщеніяхъ кривой авторовъ направо и налѣво отъ теоретической кривой, удовлетворяющей закону $J = 4x(1-x)$, рѣзко бросаются въ глаза различіе между анилиномъ и диметиланилиномъ: тогда какъ при употребленіи анилина смѣщеніе наблюдается вправо, при употребленіи двузамѣщенныхъ анилиновъ такое же смѣщеніе происходитъ влѣво. Это вполнѣ соотвѣтствуетъ величинѣ коэфф. m въ общемъ у-ніи: $J_m = 4mx(1-mx)$. Когда $m < 1$, смѣщеніе вправо; когда $m > 1$, смѣщеніе влѣво; когда же $m = 1$, величина J_m соотвѣтствуетъ кривой: $J = 4x(1-x)$ [для случая диметилъ-анилина съ o-нитротолуоломъ].

Теперь спрашивается: что такое представляетъ коэффиціентъ m въ общемъ у-ніи: $J_m = 4mx(1-mx)$?

Представимъ себѣ это общее уравненіе въ другомъ видѣ.

Пусть образованіе соединенія, вызывающаго окраску, подчиняется закону дѣйствія массъ вещества, выраженному нами такъ:

$$J_m = kx(1-x) + k_1x^2$$

Придадимъ этому уравненію другой видъ:

$$J_m = x\left\{k(1-x) + k_1x\right\}$$
$$= x\ (k - kx + k_1x)$$

Принявъ $k - k_1 = mk$, получимъ:

$$J_m = x\ (k - mkx) = kx\ (1 - mx)$$

Пусть $k = 4m$; тогда мы придемъ къ нашему общему у-нію:

$$J_m = 4mx\ (1 - mx).$$

Вводя коэффиціентъ m при x въ у-ніе, гдѣ примѣнимъ законъ дѣйствія массъ вещества, которому подчиняется всякое образованіе подвижнаго равновѣсія въ системѣ, мы расширяемъ примѣненіе закона, такъ сказать углубленіемъ его, учитывая коэффиціентомъ m разныя побочныя обстоятельства, какія могутъ возникнуть при реакціи, выражаемой въ видѣ подвижнаго равновѣсія въ системѣ.

Почему m въ разсматриваемыхъ авторами статьи случаяхъ можетъ быть < 1, > 1 или $= 1$? Дадимъ этому объясненіе съ химической стороны:

a) Смѣсь анилина и нитробензола (x — мол. анилина и $(1-x)$ мол. нитробензола). Изобразимъ подвижное равновѣсіе такъ:

$$C_6H_5N\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{matrix} + NH_2C_6H_5 \rightleftarrows C_6H_5N\begin{matrix}\nearrow OH\\ -NH.C_6H_5\\ \searrow O\end{matrix} \rightleftarrows C_6H_5N\begin{matrix}\nearrow OH\\ =NC_6H_5\\ \searrow OH.\end{matrix}$$

Интенсивность окраски J соотвѣтствуетъ образованію непрочнаго соединенія $C_6H_5N\begin{matrix}\nearrow OH\\ -NH.C_6H_5\\ \searrow O\end{matrix}$ (анилидъ) и выражается уравненіемъ $J = kx\ (1-x)$; но вслѣдствіе присутствія второго водорода въ анилидѣ, имѣющаго основныя свойства, сдвигъ равновѣсія въ сторону образованія $C_6H_5N\begin{matrix}\nearrow OH\\ =NC_6H_5\\ \searrow OH\end{matrix}$ усиливается, что и выражается уравненіемъ:

$$J_m = kx\ (1-x) + k_1x^2,$$

которое нами приведено къ у-нію общаго вида: $J_m = 4mx\ (1 - mx)$, при чемъ $m < 1$.

б) Смѣсь диметиланилина съ нитробензоломъ (x мол. перваго и $(1-x)$ мол. нитробензола).

Подвижное равновѣсіе представимъ такъ:

$$C_6H_5N{<}^{O}_{O} + N(CH_3)_2C_6H_5 \rightleftarrows C_6H_5N{<}^{O}_{O}{>}N(CH_3)_2C_6H_5.$$

Интенсивность окраски соотвѣтствуетъ образованію неустойчиваго соединенія:

$$C_6H_5N{<}^{O}_{O}{>}N(CH_3)_2C_6H_5\ ,$$

а потому и выражается у-ніемъ $J = kx\ (1 - x)$, но вслѣдствіе того, что диметиланилинъ имѣетъ менѣе основныя свойства, чѣмъ анилинъ; образованіе этого соединенія ослабляется обратнымъ ходомъ реакціи, т. е. стремленіемъ къ распаденію, а потому равновѣсіе подчиняется закону:

$$J_m = kx\ (1 - x) - k_1x^2$$

Это у-ніе приводитъ къ у-нію общаго вида. $J_m = 4\,mx\,(1 - mx)$, при чемъ $m > 1$.

в) смѣсь диметиланилина съ *o*-нитротолуоломъ:

$$C_6H_4{<}^{CH_3\,(2)}_{N\,(1){<}^{O}_{O}} + N(CH_3)_2C_6H_5 \rightleftarrows C_6H_4{<}^{CH_3\,(2)}_{N\,(1){<}^{O}_{O}{>}N(CH_3)_2C_6H_5}$$

$$\rightleftarrows C_6H_4{<}^{CH_2\,(2)}_{N\,(1)} \quad (N{<}^{OH}_{O}{>}N(CH_3)_2C_6H_5)$$

Случай, напоминающій второй случай, но благодаря нахожденію группы — CH_3 въ орто-положеніи къ группѣ (NO_2) въ нитротолуолѣ, одинъ водородъ группы $(-CH_3)$ проявляетъ особыя свойства по отношенію къ кислороду группы $(-NO_2)$ и

тѣмъ самымъ уничтожаетъ ослабляющія свойства диметиланилина; почему интенсивность окраски и соотвѣтствуетъ закону $J = kx\ (1 - x)$, т. е. въ общемъ у-ніи

$$J_m = 4\ mx\ (1 - mx) : m - 1.$$

Разобранные мною три случая лучше всего иллюстрируютъ примѣненіе общаго выраженія для закона:

$$J_m = 4\ mx\ (1 - mx).$$

Зная коэффиціентъ m для каждаго отдѣльнаго случая, слѣд. зная $k = 4\ m$, мы можемъ вычислить и второй коэффиціентъ равновѣсія k_1, такъ какъ эта величина связана съ k и m условіемъ: $k - k_1 = mk$ или $4\ m - k_1 = 4\ m^2$. Отсюда $k_1 = 4\ m\ (1 - m)$. Когда $m < 1$, то k_1 имѣетъ положительное числовое значеніе; когда же $m > 1$, то отрицательное.

Моя замѣтка не носитъ характера критики очень интереснаго сообщенія Бирона и Моргулевой, а скорѣе служитъ для поясненія полученныхъ ими данныхъ: автору замѣтки свои соображенія было бы умѣстнѣе высказать докладчикамъ въ засѣданіи О-ва во время преній по поводу заслушаннаго ихъ сообщенія, чѣмъ выступать отдѣльной статьей, но что же дѣлать, когда на докладахъ не можешь присутствовать?

Харьковъ.
Технологич. Институтъ.
28 декабря 1914 г.

Изъ химической лабораторіи Лѣсного Института.

О дѣйствіи солей тяжелыхъ металловъ на Mg-органическія соединенія.

Н. В. Кондырева и Д. А. Фомина.

Реакція солей съ Mg-органич. соединеніями примѣнялась до сихъ поръ почти съ исключительной цѣлью полученія соотвѣтствующаго производнаго металла взятой соли путемъ обмѣна аніона на углеводородный радикалъ. Явленія взаимодѣйствія, не дававшія въ конечномъ результатѣ металлоорганическихъ соединеній, обращали на себя мало вниманія. Изучая именно таковыя реакціи, мы отмѣтили необычайно энергичное дѣйствіе нѣкоторыхъ солей тяжелыхъ металловъ, сопровождающееся тепловымъ

эффектомъ, измѣненіемъ окраски и полнымъ распадомъ взятаго Mg-орган. соединенія.

Независимо отъ того, дѣйствовать ли солью на эфирный растворъ готоваго Mg-орган. соединенія, или приливать эфирный растворъ галоидъ-алкила на смѣсь магнія съ солью,—въ результатѣ получаются углеводороды, какъ продукты распада Mg-орган. соединенія, галоидный магній, а взятая соль возстановляется, въ нѣкоторыхъ случаяхъ даже до металла.

Распадъ Mg-орган. соединеній ведетъ къ образованію 2-хъ углеводородовъ — предѣльнаго и непредѣльнаго, соотвѣтствующихъ исходному галоидъ-алкилу.

Такъ напримѣръ:

$$C_2H_5MgX \text{ даетъ } C_2H_4 \text{ и } C_2H_6;$$
$$C_3H_7MgX \quad „ \quad C_3H_6 \text{ и } C_3H_8.$$

Реакція съ соединеніями ароматическаго ряда направляется въ сторону образованія продуктовъ удвоенія радикала

$$C_6H_5MgX \text{ даетъ } C_6H_5 - C_6H_5;$$
$$CH_3 . C_6H_5MgX \quad „ \quad CH_3 . C_6H_5 - C_6H_5 . CH_3.$$

Количественный распадъ, возможность веденія при низкой температурѣ и простота манипуляцией позволяетъ примѣнять этотъ методъ особенно въ тѣхъ случаяхъ, когда обычные способы отнятія галоидоводорода являются неудобными.

Было изучено дѣйствіе слѣдующихъ солей: CuCl, CuBr, CuJ, CuCN, CuCNS, $CuBr_2$, $FeCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $FeCl_3$, $Fe(CNS)_3$, $Cr(CNS)_3$ и $Mo(CNS)_3$.

CuCl, CuBr, CuJ, CuCN и CuCNS.

Приготовленное обычнымъ путемъ Mg-орг.-соединеніе отстаивалось и сливалось съ избытка стружекъ магнія.

Реакцію соли удобнѣе наблюдать при дѣйствіи CuJ на C_2H_5MgJ. Въ этомъ случаѣ она идетъ медленнѣе, благодаря чему отдѣльныя фазы ея лучше замѣтны.

Прибавленная къ прозрачному раствору эфирата C_2H_5MgJ соль довольно быстро пріобрѣтаетъ желтую окраску, постепенно темнѣющую и переходящую въ черный цвѣтъ.

Одновременно съ потемнѣніемъ начинается выдѣленіе газа; жидкость въ мѣстѣ соприкосновенія съ солью окрашивается въ лиловый цвѣтъ, постепенно распространяющійся на весь растворъ.

Несмотря на все усиливающуюся окраску растворъ нѣкоторое время остается прозрачнымъ: затѣмъ, черезъ нѣсколько минутъ, наступаетъ помутнѣніе во всей массѣ раствора съ исчезновеніемъ окраски.

Новыя порціи соли уже таковой не вызываютъ.

Соль превращается въ черную массу; образуется два жидкихъ слоя, изъ которыхъ нижній, если соли для разрушенія Mg-орган. соединенія будетъ достаточно, — кристаллизуется, представляя изъ себя эфиратъ галоиднаго магнія.

Реакція CuBr, CuCl, CuCN и CuCNS съ C_2H_5MgBr даетъ туже картину. Энергичность реакціи при одинаковыхъ условіяхъ зависитъ отъ галоида, т. е. наиболѣе энергично съ CuCl и наименѣе съ CuJ.

Ацетонъ съ продуктами реакціи не даетъ обычно бурнаго и сопровождающаго значительнымъ повышеніемъ температуры взаимодѣйствія. По разложеніи водой естественнаго продукта — третичнаго спирта—не найдено. Помутнѣніе при реакціи можно объяснить вытѣсненіемъ эфира изъ эфирата галоиднаго магнія ацетономъ. Слѣдовательно, распадъ Mg-орган.-соединенія полный.

Обработка выдѣлившагося газа въ пипеткѣ Гемпеля бромной водой дала поглощеніе около 50%; оставшійся газъ горючъ.

Пропущенный черезъ бромъ газъ изъ соотвѣтствующихъ Mg-орган. соединеній далъ бромюры $C_2H_4Br_2$ съ темп. кип. 131° и замерзающій въ снѣгу, $C_3H_6Br_2$ съ темп. кип. 141° и $C_4H_8Br_2$ съ темп. кип. 148°.

Промытый неоднократно бромной водой, а затѣмъ слабой щелочью непоглотившійся газъ изъ $C_2H_5MgBr + CuCl$ изслѣдовался путемъ сожиганія съ CuO.

Анализъ далъ:

1) H_2O — 0,1288 гр. откуда H — 0,01441 гр.
CO_2 — 0,2162 гр. „ C — 0,05896 гр.
Сумма 0,07337 гр.

т. е. C = 80,36%; H = 19,64%.

2) H_2O — 0,2193 гр. откуда H — 0,02454 гр.
CO_2 — 0,3716 гр. „ C — 0,10133 гр.
Сумма 0,12587 гр.

т. е. C = 80,51%; H = 19,48%.

Вычислено для C_2H_6: C = 79,87% и H = 20,13%.

Какъ уже упомянуто, однимъ изъ продуктовъ является галоидный магній. Соли мѣди, равно какъ желѣза, никкеля и кобальта вызываютъ образованіе двухъ жидкихъ слоевъ; при достаточномъ количествѣ соли и охлажденіи нижній слой кристаллизуется. Анализъ такого слоя, слитаго съ осадка далъ отношеніе между Mg и J слѣдуемое для MgJ_2.

Черный осадокъ, въ который превращается реагирующая соль, представляетъ изъ себя смѣсь какъ непрореагировавшаго избытка соли, галоиднаго магнія, такъ и возстановленнаго металла.

Для анализа получали осадокъ прибавленіемъ постепенно малыхъ порцій соли къ совершенно прозрачному раствору Mg-орган. соединенія приблизительно въ половинномъ количествѣ противъ необходимаго для полнаго разрушенія (на Mg-орган. соединеніе полученное изъ 2 гр. металл. магнія необходимо для полнаго разрушенія около 6 гр. CuCl). Послѣ стоянія до слѣдующаго дня жидкость сливалась, осадокъ многократно промывался отъ избытка галоиднаго магнія сухимъ эфиромъ. Навѣски брались немедленно по удаленіи эфира. Если готовить одинаковымъ образомъ осадокъ (одинаковое приблизительно количество Mg-орган. соединенія и соли), то можно получить числа опредѣленій довольно близкія. Постоянство состава осадка установить не удалось. Составныя части его: Mg, Cu, галоидъ и эфиръ, выдѣляющійся съ шипѣніемъ при дѣйствіи воды.

Изслѣдованіе производилось двоякимъ путемъ:

1) раствореніемъ осадка при нагрѣваніи въ азотной кислотѣ для опредѣленія мѣди и магнія во всей навѣскѣ;

2) опредѣленіемъ магнія и галоида въ водной вытяжкѣ и взвѣшиваніемъ нерастворившагося въ водѣ остатка.

1. $MgC_2H_5Br + CuBr$.

Навѣски растворовъ въ HNO_3 дали.

а) Навѣска 0,8884 гр.

$Mg_2P_2O_7$ — 0,2912 гр., отсюда Mg = 7,17%.
Cu — 0,3385 гр., т. е. Cu = 38,10%.

б) Навѣска 0,8030 гр.

$Mg_2P_2O_7$ — 0,2653 гр., отсюда Mg = 7,22%.
Cu — 0,3081 гр., т. е. Cu = 38,36%.

в) Навѣска 0,6420 гр.

$Mg_2P_2O_7$ — 0,2128 гр., отсюда Mg = 7,09%.

г) Навѣска 0,6244 гр.

$Mg_2P_2O_7$ — 0,1964 гр., отсюда Mg = 6,88%.

2) Водная вытяжка получалась обработкой сначала водой навѣски, а, затѣмъ, выпавшій $Mg(OH)_2$ растворялся въ весьма слабой H_2SO_4. Осадокъ переносился на взвѣшенный фильтръ и сушился до постояннаго вѣса. Галоидъ опредѣлялся титрованіемъ $AgNO_3$ по способу Мора съ индикаторомъ K_2CrO_4 или по Volhard'y — $AgNO_3$, NH_4CNS съ индикаторомъ—окисленными желѣзными квасцами.

а) Навѣска 0,3123 гр.

$AgNO_3$ $^1/_{10}$N — 8,4 куб. сант.,

отсюда Br — 21,5%.

$Mg_2P_2O_7$ — 0,0922 гр., отсюда Mg = 6,46%.

Нерастворившейся части — 0,1748 гр., т. е. 55,94%.
Количество мѣди въ ней — 68,27%.

Анализмъ показалъ, что водой не удается извлечь весь магній; около 0,6% его остается при нерастворимой части, что можно качественно показать, растворивъ остатокъ въ HNO_3 и осадивъ тамъ магній; качественно же найдено нѣкоторое количество галоида.

Изъ даннаго числа для мѣди въ нерастворившейся части слѣдуетъ, что мѣди тамъ 68,27%, т. е. на 24,16% болѣе, чѣмъ въ CuBr (для CuBr 44,31%).

$MgBrC_2H_5 + CuCl$.

б) Навѣска 0,7123 гр.

$Mg_2P_2O_7$ — 0,2014 гр.; Mg = 6,19%.

Галоидъ при перечисленіи на Br — 25,26%
Нерастворившейся части 0,3960 гр., т. е. 55,6%
Количество мѣди въ ней около 80%.

в) Навѣска — 0,5589 гр.

$Mg_2P_2O_7$ — 0,1544 гр.; Mg = 6,05%.

Галоида при перечисленіи на Br — 25,47%.
Нерастворившейся части 0,3174 гр., т. е., 56,79%.

г) Навѣска — 0,6210 гр.

$Mg_2P_2O_7$ — 0,1752 гр.; Mg = 6,18%.

$CuBr_2$, $FeCl_2$, $CoCl_2$ и $NiCl_2$.

Реакція этихъ солей протекаетъ аналогично. Отличіемъ служитъ отсутствіе лиловой окраски наблюдаемой у солей мѣди. Бромюры, полученные изъ непредѣльнаго газа реакціи солей

двухатомныхъ желѣза, мѣди, никеля и кобальта, кипѣли въ надлежащей точкѣ. Изслѣдованіе предѣльнаго газа произведено при реакціи $CoCl_2$ съ $Mg\langle^{C_3H_7}_{Br}$.

Сожженіе съ CuO дало:

1) H_2O — 0,3675 гр. отсюда H — 0,04111 гр.
CO_2 — 0,6856 гр. „ C — 0,18556 гр.

Сумма . . 0,22667 гр.

т. е., C = 81,87%: H = 18,14%.

2) H_2O — 0,1792 гр. отсюда H — 0,020045 гр.
CO_2 — 0,3300 гр. „ C — 0,0900 „

Сумма . . 0,110045 гр.

т. е., C = 81,78%; H = 18,22%.

Вычислено для C_3H_8: C = 81,82%; H = 18,18%.

$FeCl_3$, $Fe(CNS)_3$, $Cr(CNS)_3$ и $Mo(CNS)_3$.

Соли трехатомныхъ металловъ прибавлялись къ Mg-орган. соединеніямъ въ видѣ ихъ эфирныхъ растворовъ.

Реакція идетъ очень интенсивно, окраска роданистыхъ солей исчезаетъ, выдѣляются газы, образуется галоидный магній и выпадаетъ черный осадокъ.

Изслѣдованіе газа произведено въ случаѣ образованія его при дѣйствіи $FeCl_3$ на $Mg\langle^{C_2H_5}_{Br}$.

Бромюръ такого газа кипитъ при 131° и замерзаетъ въ снѣгу, т. е. представляетъ изъ себя бромистый этиленъ.

Газъ непоглощенный бромной водой сожженъ съ CuO:

H_2O — 0,1926 гр. отсюда H — 0,021544 гр.
CO_2 — 0,3207 гр. „ C — 0,08746 „

Сумма . . 0,1090 гр.

т. е. C = 80,24%; H = 19,77%.

Вычислено для C_2H_6: C = 79,87%; H = 20,13%.

Ароматическіе бромюры, какъ нами было указано, даютъ при дѣйствіи солей продукты Вюрцевской реакціи; какъ и въ жирномъ ряду реакція идетъ энергично, съ повышеніемъ температуры

и выдѣленіемъ чернаго осадка. Поставленные опыты съ магнійбромфениломъ и магнійбромтолиломъ дали дифенилъ и дитолилъ съ соотвѣтствующими температурами плавленія, но въ значительно большемъ количествѣ, чѣмъ этого можно было ожидать для нихъ, какъ необходимыхъ побочныхъ продуктахъ при дѣйствіи магнія на ароматическіе бромюры. Въ случаѣ дѣйствія мѣдныхъ солей первая фаза реакціи отличается темно зеленой окраской.

Въ апрѣлѣ 1914 года въ Jour. Chem. Soc. **105**. 1050—62 появилась статья G. Bennett и E. Turner о дѣйствіи $CrCl_3$ на Mg-орган. соединенія. Изслѣдованіе, произведенное почти полностью съ производными ароматическаго ряда, дали совпаденіе результатовъ съ уже найденными нами ранѣе. Реакція очень хорошо и полно изслѣдована, а потому дальнѣйшее изученіе въ этомъ направленіи нами прекращено. Ими дана слѣдующая схема:

$$2CrCl_3 + 2C_6H_5MgBr = C_6H_5-C_6H_5 + 2CrCl_2 + MgCl_2 + MgBr_2.$$

Мы должны только оговорить, что, по нашему мнѣнію, реакція Вюрца и для $CrCl_3$ будетъ преобладающей только для производныхъ ароматическаго ряда.

Для случая $C_5H_{11}MgJ + CrCl_3$, изслѣдованнаго ими, найдены лишь весьма незначительныя количества діизоамила; вѣроятнѣе всего здѣсь реакція прошла аналогично описанной нами для случая $FeCl_3 + MgBrC_2H_5$, т. е. получились C_5H_{10} и C_5H_{12} ими незамѣченные.

Въ 1904 году Ж. И. Іоцичъ опубликовалъ работу о дѣйствіи хлораля на Mg-орган.-соединенія [1]), сопровождающемся образованіемъ непредѣльныхъ углеводоровъ при низкой температурѣ. По данной имъ реакціи являлось, такимъ образомъ, возможнымъ отнятіе галоидоводорода въ тѣхъ случаяхъ, когда обычные методы влекутъ за собой изомеризацію.

Здѣсь же имъ была высказана мысль, что „анормальное теченіе реакціи не является результатомъ специфическихъ свойствъ только одного хлораля, что существуетъ несомнѣнно цѣлый рядъ веществъ, обуславливающихъ подобное теченіе реакціи".

Впослѣдствіи онъ указалъ на бензофенонъ, какъ на вещество дѣйствующее подобно хлоралю и выразилъ реакцію для послѣдняго слѣдующей схемой [2]):

[1]) Ж. Р. Х. О., *1904*, 443.
[2]) Ж. Р. Х. О., *1908*, 545. Іоцичъ.
Ж. Р. Х. О., *1908*, 1113. Іоцичъ и Рождественскій.

$$H-\overset{\overset{CCl_3}{|}}{C}=O + C_nH_{2n+1}MgX = \overset{CCl_3}{\underset{CH_2OMg}{|}} + C_nH_{2n}.$$

Мы обратили вниманіе, что при нѣкоторой аналагіи реакціи Ж. И. Іоцича съ дѣйствіемъ солей тяжелыхъ металловъ, (возстановленіе вызывающаго реакцію вещества, распаденіе Mg-орган. соединенія съ выдѣленіемъ непредѣльнаго углеводорода), отличіемъ являлось отсутствіе углеводорода предѣльнаго. Допуская возможность ускользанія отъ вниманія наблюдателя предѣльнаго углеводорода, образующагося въ моментъ дѣйствія хлораля на Mg-органич. соединенія, мы сочли нужнымъ повторить реакцію Ж. И. Іоцича.

1) Дѣйствіе хлораля на $Mg\langle^{Br}_{C_2H_5}$ велось при обыкновенной температурѣ.

Обрабатывая выдѣлившіеся газы бромной водой въ пипеткѣ Гемпеля, получили слѣдующее:

Взято газа	50 куб. сант.
Поглотилось	29 „ „
Осталось . . .	21 куб. сант.

Оставшійся газъ анализировался сожженіемъ съ CuO:

CO_2 — 0,4599 гр.	отсюда	C — 0,12543 гр.
H_2O — 0,2719 гр.	„	H — 0,03041 гр.
	Сумма . .	0,15584 гр.

т. е., C = 80,49%; H = 19,57%.

Вычислено для C_2H_6: C = 79,87%; H = 20,13%.

2) Дѣйствіе бензофенона на $Mg\langle^{Br}_{C_2H_5}$

Въ пипеткѣ Гемпеля получено:

Взято газа	67 куб. сант.
Поглотилось	43,4 куб. сант.
Осталось . . .	23,6 куб. сант.

Сожженіе остатка съ CuO:

CO_2 — 0,3305 гр.	отсюда	C — 0,090127 гр.
H — 0,2000 гр.	„	H — 0,022372 гр.
	Сумма. .	0,112499 гр.

т. е., C = 80,12%; H = 19,88%.

Вычислено для C_2H_6: C = 79,87%; H = 20,13%

Аналогія, такимъ образомъ, имѣетъ мѣсто и въ этомъ направленіи; данная Ж. И. Іоцичемъ схема должна быть дополнена.

Возстановляющія свойства магній—органическихъ соединеній неоднократно уже описывались въ литературѣ. Ненормальное теченіе реакціи подвергалось болѣе или менѣе детальному изученію, и этому явленію давали различныя толкованія. Обыкновенно указывалось на особенную возстановляющую способность Mg- орган. соединенія, имѣющаго опредѣленный радикалъ, какъ напримѣръ магній-хлортретичнагобутила въ работахъ В. Егоровой или Э. Венусъ въ случаѣ третичнаго-хлористаго изоамила.

Возстановляющія свойства, присущія всѣмъ Mg-органическимъ соединеніямъ съ углеводороднымъ радикаломъ, проявляются въ зависимости отъ реагирующаго на нихъ вещества.

Какъ выше описанныя соли тяжелыхъ металловъ, такъ бензофенонъ и хлораль относятся къ этой категоріи веществъ; даже Mg-производныя ароматическаго ряда, отмѣчавшіяся какъ неспособныя производить возстановленіе, проявляютъ таковое свойство съ солями тяжелыхъ металловъ. Эта особенность, присущая какъ солямъ тяжелыхъ металловъ, такъ хлоралю и бензофенону, позволила намъ поставить рядомъ имѣющіе столь мало общаго вещества, которыя осуществляютъ мысль высказанную Ж. И. Іоцичемъ о существованіи цѣлаго ряда веществъ, обуславливающихъ подобное теченіе реакціи.

Вещества эти, какъ показалъ опытъ, могутъ быть носителями совершенно несходныхъ функцій, но, возстановляясь, всегда влекутъ за собой одинаковый распадъ магній — органическихъ соединеній.

Въ нашемъ случаѣ реакція направляется въ сторону полученія двухъ углеводородовъ, если непредѣльный углеводородъ можетъ быть образованъ отнятіемъ голоидоводорода отъ галоидалкила, и въ сторону удвоенія радикала, если таковаго произвести нельзя.

Лѣсное.
Декабрь 1914 г.

ТОМЪ XXIV.

№ 1.

ПРОТОКОЛЪ

ЗАСѢДАНІЯ ОТДѢЛЕНІЯ ХИМІИ

Р. Ф.-Химичеслаго Общества

8-го января 1915 года.

Подъ редакціей **Е. В. Бирона**.

Предсѣдательствуетъ А. А. Яковкинъ, Предсѣдатель Отд.

Предсѣдательствующій сообщаетъ о кончинѣ Н. А. Умова и о тяжелой утратѣ понесенной Отдѣленіемъ въ лицѣ скончавшагося члена его Н. А. Бунге.

Память покойныхъ почтена вставаніемъ.

Предсѣдательствующій благодаритъ Отдѣленіе за избраніе его въ третій разъ Предсѣдателемъ и дѣлится съ Отдѣленіемъ мыслями и наблюденіями, которыя ему пришлось сдѣлать за послѣдніе годы, занимаясь главнымъ образомъ вопросами практики. Приходится отмѣтить, что въ общемъ промышленномъ развитіи Россіи промышленность химическая отстаетъ. Главной причиной этого является неправильная постановка химическаго образованія. Высшія учебныя заведенія готовятъ строителей или преподавателей естественныхъ наукъ, но не химиковъ. Текущей на 1915 годъ задачей Отдѣленія является лежащій вполнѣ въ компетенціи Отдѣленія вопросъ о постановкѣ химическаго образованія въ Россіи. Второй вопросъ — о третьемъ „техно-химическомъ Отдѣленіи“ нашего общества менѣе важенъ, такъ какъ находится въ зависимости отъ рѣшенія перваго и отъ развитія химической промышленности въ Россіи.

Дѣлопроизводитель докладываетъ слѣдующіе протоколы:

„Комиссія по присужденію большой преміи имени Д. И. Менделѣева предлагаетъ присудить премію Д. П. Коновалову за совокупность его выдающихся изслѣдованій въ области растворовъ и за научно-педагогическую дѣятельность, результатомъ которой явилась оригинальная школа русскихъ физико-химиковъ". Подписали: Л. Чугаевъ, Н. Курнаковъ, Ал. Фаворскій, Е. Биронъ; Л. Писаржевскій присоединяется телеграммой".

„Комиссія по присужденію малой преміи имени Д. И. Менделѣева, разсмотрѣвъ работы предложенныхъ кандидатовъ предлагаетъ присудить премію О. Г. Филипову за его работу „Строеніе углеводородовъ Г. Г. Густавсона, полученныхъ изъ пентаэритрита". Подписали: Л. Чугаевъ, Н. Курнаковъ, Ал. Фаворскій Е. Биронъ, Л. Писаржевскій присоединяется телеграммой.

Закрытой баллотировкой большая премія имени Д. И. Менделѣева присуждается Д. П. Коновалову, малая премія—О. Г. Филипову.

Предсѣдательствующій сообщаетъ, что Вице-Предсѣдателями Отдѣленія Совѣтомъ избраны Л. А. Чугаевъ и П. И. Шестаковъ

Снимаютъ свою кандидатуру на должность дѣлопроизводителя Л. А. Чугаевъ и С. В. Лебедевъ. Закрытой баллотировкой дѣлопроизводителемъ избирается А. И Горбовъ.

Членами О-ва по Отд. Химіи:

Предложены:	Предлагаютъ:
Рекшинскій Владиміръ Андреевичъ, ассист. Моск. Сельскохозяйственнаго Ин-та.	Ив. Каблуковъ, Н. Демьяновъ А. Яковкинъ.
Каблуковъ Алексѣй Сергѣевичъ, химикъ при экспедиціи по изученію луговъ.	Тѣ-же.
Маноевъ Дмитрій Павловичъ, Инж.-металлургъ.	И. Андреевъ, В. Васильевъ, В. Смирновъ.
Максимовичъ Степанъ Михайловичъ, Проф. Варшавскаго Ун-та.	А. Панормовъ, А. Богородскій, А. Щербаковъ.
Кабачникъ Илья Яковлевичъ, Инж.-Технологъ.	Ю. Залькиндъ, Б. Тидеманъ, В. Крестинскій.
Романовъ Сергѣй Михайловичъ, лабор. химич. лабор. охтенск. порох. завода.	Н. Голубицкій, Н. Соковнинъ, З. Погоржельскій.

Харзѣевъ Николай Николаевичъ, старшій лабор. химич. лаб. охтенскаго порох. завода.	Тѣ-же.
Шмидтъ Александръ Александровичъ, лабор. химич. лаб. охтенск. порох. завода.	Тѣ-же.

Членами О-ва по Отд. химіи избраны: Э. Я. Вегенеръ, В. И. Похитоновъ, П. Л. Салдау, М. И. Засѣдателевъ, К. Ф. Бѣлоглазовъ, А. И. Кулебякинъ, А. Г. Разумниковъ.

Сдѣланы сообщенія:

1) Л. А. Чугаевъ и И. Черняевъ. О гидроксиламиновыхъ соединеніяхъ платины.

Платиногидроксиламиновыя соединенія, открытыя Лоссеномъ и Александеромъ, до сихъ поръ еще крайне мало изучены.

Однимъ изъ важнѣйшихъ результатовъ, добытыхъ настоящимъ изслѣдованіемъ является полученіе двухъ изомерныхъ соединеній (безцвѣт. крист. тѣла, растворимыя въ водѣ):

$$\left[\begin{matrix} NH_3 & & NH_2OH \\ & Pt & \\ NH_3 & & NH_2OH \end{matrix}\right]Cl_2 \qquad \left[\begin{matrix} NH_3 & & NH_2OH \\ & Pt & \\ NH_2OH & & NH_3 \end{matrix}\right]Cl_2$$

I	II
Съ HCl даетъ смѣшанный хлоридъ $[PtNH_3 . NH_2OH . Cl_2]$ Образуетъ крист. хлороплатинитъ сиреневаго цвѣта $[Pt(NH_3)_2 . 2NH_2OH] [PtCl_4]$.	Съ HCl даетъ хлоридъ II-го основанія Рейзе $[Pt2NH_3Cl_2]$. Образуетъ хлороплатинитъ зеленаго цвѣта $[Pt(NH_3)_2 . 2NH_2OH] [PtCl_4]$.

Соединенія эти получаются, первое — изъ хлорида Пейроне, второе—изъ хлорида II основанія Рейзе, нагрѣваніемъ съ воднымъ растворомъ свободнаго гидроксиламина.

2) Л. А. Чугаевъ. Новый способъ полученія солей Клеве.

Соли ряда Клеве $\left[Pt \begin{matrix} 3NH_3 \\ X \end{matrix}\right]X$, (гдѣ X можетъ быть = Cl, Br и т. д.) до сего времени остававшіяся крайне мало доступными, легко могутъ быть получены изъ солей ряда Пейроне напр. $[Pt\,2\,NH_3\,Cl_2]$ кратковременнымъ кипяченіемъ съ KCNO и прибавленіемъ избытка соотв. кислоты (HCl, HBr). По охлажденіи осаждается не вошедшая въ реакцію соль ряда Пейроне, а изъ фильтрата іонъ $\left[Pt \begin{matrix} 3NH_3 \\ X \end{matrix}\right]$ м. б. осажденъ въ видѣ хлороплатинита, бромоплатинита и т. п. Такъ изъ $[Pt2NH_3Cl_2]$

хлороплатинитъ Клеве $\left[Pt \begin{matrix} 3NH \\ Cl \end{matrix}\right]_2 PtCl_4$ получается съ выходомъ достигающимъ 50% теоретическаго.

3) А. Ваншейдтъ. Къ вопросу о прочности три—и тетраметиленныхъ цикловъ.

Принимая во вниманіе, что при дѣйствіи спиртовой щелочи дихлор-флуоренъ $RCCl_2$ $\left(\text{гдѣ } R = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \right>\right)$ реагируетъ съ уг-родами $R'CH_2$ и $R''CH_2$ $\left(\text{гдѣ } R' = \begin{matrix} C_{10}H_6 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \right>, \text{ а } R'' = \begin{matrix} C_{10}H_6 \\ | \\ C_{10}H_6 \end{matrix} \left.\right> \right)$ по ур-нію

$$RCCl_2 + H_2CR^1 = 2HCl + RC:CR^1$$

и пользуясь свойствомъ подвижности мезоводородныхъ атомовъ въ уг-родахъ $RCH.HCR, R'CH.HCR'$ и $R''CH.HCR''$, докладчикъ пытался уплотнить эти углеводороды съ дихлоръ-флуореномъ и дибромдибифениленэтаномъ $RCBr.BrCR$, при чемъ ожидалось образованіе сполна замѣщенныхъ производныхъ три — и тетраметилена.

Вмѣсто полиметиленовыхъ соединеній, однако, былъ полученъ, напр. при превращеніяхъ

$$2\begin{matrix} RCH \\ | \\ RCH \end{matrix} + 2Cl_2CR - 4HCl \rightarrow 2\begin{matrix} RC \\ | \\ RC \end{matrix}\!\!>\!CR \rightarrow 3RC = CR$$

$$\begin{matrix} RCH \\ | \\ RCH \end{matrix} + \begin{matrix} BrCR \\ | \\ BrCR \end{matrix} - 2HBr \rightarrow \begin{matrix} RC - CR \\ |\quad\;\; | \\ RC - CR \end{matrix} \rightarrow 2RC = CR$$

лишь дибифениленэтенъ, т. е. этиленовое производное, съ почти количественнымъ выходомъ. Производныя этилена образовались также и въ томъ случаѣ, когда были подвергнуты уплотненію вещества съ разными радикалами, напр.

$$2\begin{matrix} RCBr \\ | \\ RCBr \end{matrix} + 2HCR'' - 4HBr \rightarrow 2\begin{matrix} RC \\ | \\ RC \end{matrix}\!\!>\!CR'' \begin{matrix} \nearrow 2RC = CR'' + RC = CR \quad (a) \\ \searrow 2RC = CR + R''C = CR'' \quad (b) \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} RCBr \\ | \\ RCBr \end{matrix} + \begin{matrix} HCR'' \\ \\ HCR'' \end{matrix} - 2HBr \rightarrow \begin{matrix} RC - CR'' \\ |\quad\;\; | \\ RC - CR'' \end{matrix} \begin{matrix} \nearrow 2RC = CR'' \quad (a) \\ \searrow RC = CR + R''C = CR' \quad (b) \end{matrix}$$

при чемъ вслѣдствіе полнаго отсутствія теченія реакціи въ направленіи (а), можно думать, что освобождающіеся въ реакціи.

радикалы вообще не соединяются съ образованіемъ полиметиленныхъ цикловъ, но образуютъ болѣе устойчивыя производныя этилена путемъ внутри—молекулярнаго замыканія средствъ.

Однако въ случаѣ конденсации дибинафтиленэтана съ дихлоръфлуореномъ

$$\begin{matrix} R''CH \\ | \\ R''CH \end{matrix} + \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!CR \rightarrow \begin{matrix} R''C \\ | \\ R''C \end{matrix}\!\!>\!CR + 2HCl$$

образованія этиленовыхъ производныхъ R″C : CR″, R″C : CR и RC : CR не наблюдалось, но былъ полученъ фіолетовый углеводородъ съ молекул. вѣсомъ отвѣчающимъ триметиленному производному. Тѣмъ не менѣе это соединеніе нельзя разсматривать какъ обыкновенный продуктъ замѣщенія водорода въ триметиленѣ, такъ какъ нѣтъ основаній считать такой продуктъ окрашеннымъ, и вѣроятнѣе что фіолетовый уг-родъ представляетъ продуктъ ассоціаціи дибинафтиленъ-этена съ флуорениленомъ, въ которомъ компоненты связаны лишь молекулярно.

4) Н. А. Бубновъ. Свойства внутренняго конуса раздѣленнаго углеводороднаго пламени.

Рядъ произведенныхъ анализовъ надъ конусомъ раздѣленнаго пламени бензола и этиловаго эфира показалъ, что содержаніе углерода въ пробахъ взятыхъ одновременно надъ верхушкой и съ середины боковой поверхности конуса стехіометрически не отвѣчаетъ одной и той же начальной смѣси. Содержаніе углерода въ верхнихъ пробахъ оказывается во всѣхъ случаяхъ на 3—5% большимъ. Объяснить эту разницу присутствіемъ какихъ-либо ускользающихъ отъ анализа химическихъ соединеній представляется на основаніи имѣющихся наблюденій маловѣроятнымъ. Точно такъ же не подтверждается опытомъ и другое предположеніе, что наблюденная разница происходитъ отъ неполноты сгоранія внѣшняго слоя газовой струи о край холодной трубки. Указаніемъ на физическую природу явленія могутъ служить анализы надъ пламенемъ метано-водороднаго газа, болѣе легкаго нежели воздухъ по удѣльному вѣсу. Наблюденная въ случаѣ бензола и эфира разница здѣсь не обнаруживается.

5) Г. В. Пигулевскій. Къ изслѣдованію растительныхъ маселъ.

Накопленіе въ сѣменахъ растеній кислотъ большей ненасыщенности означаетъ накопленіе веществъ большей химической

активности. Слѣдовательно въ сѣменахъ отлагаются запасы энергіи, могущіе быть использованы во время прорастанія.

Въ зависимости отъ климата измѣняется степень насыщенности кислотъ входящихъ въ составъ масла.

Болѣе суровый климатъ способствуетъ увеличенію степени ненасыщенности масла.

Такое приспособленіе растеній къ измѣненнымъ внѣшнимъ условіямъ жизни объясняетъ различіе въ составѣ масла у видовъ одного и того же семейства.

Иллюстраціей развиваемыхъ нами воззрѣній служатъ семейства розоцвѣтныхъ, злаковыхъ, хвойныхъ, маковыхъ и т. д. У представителей этихъ семействъ замѣчается постепенная градація степени насыщенности масла въ зависимости отъ климата. Выводомъ изъ примѣненія принципа Дарвина для объясненія химическихъ процессовъ въ растительномъ царствѣ является признаніе большей ненасыщенности масла у дикихъ видовъ нежели у культурныхъ.

6) М. К. Левальтъ-Езерскій. О тепловомъ эффектѣ растворенія.

Сообщеніе посвящается теоретическому объясненію параллелизма между явленіями тепловыми, которыя наблюдаются при раствореніи, и явленіями сжатія въ растворахъ, — объ этомъ параллелизмѣ было сообщено на прошломъ засѣданіи Общества. Въ основу разсужденій положены идеи Шиллера и формула Кирхгоффа для разбавленія растворовъ.

Заявлены сообщенія:

7) М. Центнершверъ и Юл. Друккеръ. Періодъ индукціи и пассивность цинка.

На основаніи своихъ опытовъ авторы пришли къ заключенію, что цинкъ химически чистый, весьма медленно растворяющійся въ разведенныхъ кислотахъ, можетъ быть активированъ: 1) посредствомъ механической обработки его поверхности наждачной бумагой, 2) химическимъ путемъ, напр. дѣйствіемъ крѣпкой кислоты, крѣпкаго раствора NaOH, разбавленнаго раствора іода въ іодистомъ каліи, 3) электрическимъ методомъ, а именно посредствомъ катодной поляризаціи и 4) каталитически, напр. въ присутствіи $FeSO_4$. Пассивность цинка можетъ быть возбуждена: 1) удаленіемъ активнаго слоя съ его поверхности, 2) нагрѣваніемъ цинка, и

притомъ равнымъ образомъ въ воздухѣ какъ и въ струѣ водорода, 3) посредствомъ анодной поляризаціи. Эти факты подтверждаютъ аналогію между явленіями пассивности цинка и желѣза.

8) М. Центнершверъ и Юл. Друккеръ. Вытѣсненіе цинкомъ металловъ изъ растворовъ ихъ солей.

Скорость реакціи $Zn + CuSO_4 = Cu + ZnSO_4$ слѣдуетъ уравненію первой степени, какъ это требуется теоріей диффузіи. Въ началѣ этой реакціи замѣчается возрастаніе скорости, какъ и при вытѣсненіи водорода, — но „періодъ индукціи" въ этомъ случаѣ менѣе ясно выраженъ нежели при дѣйствіи цинка на кислоты. Въ разбавленныхъ растворахъ солей никкеля и кобальта осажденіе названныхъ металловъ цинкомъ начинается лишь спустя опредѣленное время послѣ погруженія цинка въ испытуемый растворъ.

Этотъ періодъ времени тѣмъ дольше, чѣмъ меньше концентрація испытуемой соли въ растворѣ. Наблюденія Саккура надъ пассивностью цинка въ растворахъ азотнокислыхъ солей никкеля и кобальта вполнѣ подтверждаются.

9) М. Центнершверъ. Мобилизація металловъ.

Тиль предложилъ назвать явленіе увеличенія скорости растворенія чистаго химически цинка въ кислотахъ его „мобилизаціей", считая аналогію между этимъ явленіемъ и явленіями „пассивности" металловъ недостаточно обоснованной. Авторъ доказываетъ, что всѣ возраженія Тиля вызваны непониманіемъ опубликованной Центнершверомъ и Заксомъ статьи „о скорости растворенія цинка".

10) В. А. Вильде и А. Я. Богородскій. Къ вопросу о депрессіи точки замерзанія.

Единственная причина появленія извѣстнаго коэффиціэнта „i"—это увеличеніе количества активныхъ частицъ. Этимъ общимъ способомъ всѣ гипотезы растворовъ должны объяснять явленіе ненормальныхъ депрессій для растворовъ кислотъ и щелочей. Съ точки зрѣнія гидролитической гипотезы и принимая во вниманіе, что электропроводность связана съ образованіемъ химическихъ комплексовъ, нужно допустить и въ растворахъ кислотъ (и щелочей) въ водѣ образованіе такихъ комплексовъ съ „основными" свойствами при участіи водородныхъ атомовъ воды. Есть основанія принимать молекулу жидкой воды за „триоксиленъ"

$$\begin{array}{c} OH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ OH_2 - OH_2 \end{array} .$$

При взаимодѣйствіи $(H_2O)_3$ съ HR, MOH и MR получается удвоеніе числа инородныхъ молекулъ—гидроніевыхъ комплексовъ.

Отсюда общій интересъ случаевъ удвоенія числа активныхъ молекулъ при раствореніи. Авторы растворяли CuO въ безводной $C_2H_4O_2$. Въ растворѣ должны образоваться: $Cu(Ac)_2$, $H_3O(Ac)$ и $Cu(Ac)_2 . H_2O$. Послѣдній гидратъ и есть тѣло диссоціирующее подъ вліяніемъ $C_2H_4O_2$. При отсутствіи диссоціаціи константа замерзанія должна быть нормальна (38).

При полной диссоціаціи надо ждать величины 76. Авторы нашли 52.

Отсюда i = 1,37, что соотвѣтствуетъ равновѣсію: 37 $Cu(Ac)_2$, 37 $H_3O(Ac)$, 63 $Cu(Ac)_2 . H_2O$. Аналогичными случаями были бы напр.: $nKOH + PbO = Pb(OK)_2 + H_2O + (n-2)KOH$; $K_2CS_3 + nH_2O = K_2CO_3 + 3\ H_2S + (n-3)H_2O$.

11) А. Богородскій. О нѣкоторыхъ электрохимическихъ свойствахъ растворовъ.

Для 23 изъ 28 обслѣдованныхъ авторомъ солей „i“ изъ электропроводности удовлетворительно совпадаетъ съ „i“, вычисленнымъ термически.

Электрическія величины „i“ почти всегда меньше термическихъ и кріоскопическихъ. Исходя изъ своихъ представленій о водныхъ растворахъ и мысли Фарадэя о тождествѣ химической и электрической энергіи, авторъ дѣлаетъ попытку обойтись безъ гипотезы объ электрическихъ зарядахъ іоновъ. Электрическая энергія можетъ быть свободной химической энергіей, но обнаруживающейся интегрально, будучи до этого дифференціально раздробленной по отдѣльнымъ молекуламъ системы. Невозможность отдѣльной диффузіи соляныхъ комплексовъ—такое же непремѣнное слѣдствіе гидролитической гипотезы автора, какъ и гипотезы электрическихъ зарядовъ. Вмѣстѣ съ тѣмъ объясняется и большая скорость диффузіи къ слабымъ растворамъ, чѣмъ къ чистому растворителю. Щелочность такъ называемыхъ нейтральныхъ солей по отношенію къ кислымъ индикаторамъ также по автору является слѣдствіемъ гидролитической гипотезы. Авторъ противъ упругости растворенія, какъ повода возникновенія электро-энергіи гальваническихъ комбинацій, и высказываетъ свои соображенія объ источникѣ этой энергіи. При этомъ указывается, что въ парахъ,

гдѣ электроотрицательной половиной служитъ комбинація Zn | KCl, электролитъ у Zn быстро пріобрѣтаетъ сильную щелочную реакцію.

Въ примѣненіи къ основному и кислотному комплексамъ гидролизованной соли авторъ вводитъ понятіе о степени химической свободы.

Въ порядкѣ излагаемыхъ идей авторъ отрицаетъ осмотическую теорію концентраціонныхъ паръ. Въ заключеніе указывается, что несоотвѣтствіе скоростей іоновъ съ атомными вѣсами и объемами служитъ подтвержденіемъ гидролитической гипотезы, по которой перемѣщающіяся въ электролитѣ массы суть комплексы различной сложности, напр.:

$$H_2HO \,.\, OH(H_2O)_x \text{ и } H_3O \,.\, R(H_2O)_y.$$

Вычисляя элементарнымъ способомъ массы по скоростямъ при условіи, что HCl въ водномъ растворѣ находится по крайней мѣрѣ въ видѣ $H_3OCl \,.\, 2H_2O = HCl \,.\, 3H_2O$ (Пикерингъ), авторъ находитъ отношеніе массъ присоединенной воды для K, Na, Li соотвѣтственно 2:5:8.

Это близко къ найденному экспериментально Бухбекомъ и Вашберномъ отношенію 3:5:8,5. Названные авторы предположили, что іонъ $\overset{+}{H}$ увлекаетъ съ собой молекулу H_2O, т. е., 18. Авторъ находитъ изъ скоростей 17,55.

Протоколъ Общаго Собранія Русскаго Физико-Химическаго Общества 28 дек. 1914 г.

Предсѣдательствуетъ президентъ Общества А. Н. Крыловъ.

Присутствуютъ 57 членовъ Общества.

Читается письмо Н. Г. Егорова, въ которомъ онъ сообщаетъ, что по болѣзни не можетъ сдѣлать своего доклада на Общемъ Собраніи.

Товарищъ дѣлопроизводителя Отдѣленія Физики М. М. Глаголевъ читаетъ отчетъ о дѣятельности Отдѣленія Физики за 1914 годъ.

Помощникъ дѣлопроизводителя Отдѣленія Химіи В. Н. Боровскій читаетъ отчетъ о дѣятельности Отдѣленія Химіи за 1914 годъ.

П. Л. Мальчевскій читаетъ отчетъ казначея Отдѣленія Химіи, казначея Общества и заключеніе ревизіонной комиссіи.

П. П. Лазаревъ дѣлаетъ сообщеніе: „Физико-Химическая теорія нервнаго возбужденія".

Ѳ. Н. Николаевъ спрашиваетъ, извѣстна ли докладчику работа д-ра Дамаскина, напечатанная въ журналѣ „Обозрѣніе Психіатріи", по теоріи дѣятельности мышцъ.

П. П. Лазаревъ замѣчаетъ, что эта работа ему неизвѣстна, но въ этомъ направленіи работалъ Липпманъ, однако его модели оказались неудовлетворительными.

Засѣданіе закрывается въ 3 ч. 40 м.

Дѣлопроизводитель доводитъ до свѣдѣнія членовъ Отдѣленія, что по постановленію Отдѣленія лица, желающія сдѣлать сообщеніе въ засѣданіи Отдѣленія, должны **до составленія повѣстки (т. е. не позже 9 час. вечера воскресенія, предшествующаго засѣданію)** *представить краткій рефератъ для напечатанія въ протоколахъ Отд.*

Лица, не представившія реферата къ означенному сроку, лишаются права дѣлать сообщеніе.

Рефератъ не долженъ превышать **20 строкъ** *или* **150—160 словъ**. *Рефераты большаго объема дѣлопроизводитель вынужденъ будетъ* **сокращать.**

Рефераты должны доставляться въ совершенно готовомъ для печати видѣ, согласно требованіямъ, установленнымъ Совѣтомъ Отдѣленія. Не удовлетворяющіе этимъ требованіямъ рефераты печататься **не будутъ.**

Заявленія о докладахъ, а равно рукописи рефератовъ слѣдуетъ направлять **въ Химическую Лабораторію Университета** *на имя дѣлопроизводителя или его помощника.*

ТОМЪ XXIV.

№ 2.

ПРОТОКОЛЪ

ЗАСѢДАНІЯ ОТДѢЛЕНІЯ ХИМІИ

Р. Ф.-Химическаго Общества

5-го февраля 1915 года.

Подъ редакціей **Л. А. Чугаева.**

Предсѣдательствуетъ А. А. Яковкинъ, Предсѣдатель Отдѣленія.

Предсѣдательствующій, обративъ вниманіе присутствующихъ на установленный въ нишѣ химической аудиторіи бюстъ А. М. Бутлерова, средства на сооруженіе котораго были собраны среди учениковъ покойнаго, докладываетъ, что Совѣтъ постановилъ соорудить подобный же бюстъ Д. И. Менделѣева и установить его въ другой нишѣ той же аудиторіи, а изыскать необходимыя для этого средства поручилъ особой комиссіи въ составѣ А. Е. Фаворскаго, Л. А. Чугаева, В. Е. Тищенко, А. А. Яковкина, Н. А. Пушина, Н. С. Курнакова.

Отдѣленіе утверждаетъ постановленіе Совѣта.

Предсѣдательствующій читаетъ телеграмму отъ Д. П. Коновалова съ выраженіемъ благодарности Отдѣленію за честь оказанную присужденіемъ большой преміи имени Д. И. Менделѣева.

Предсѣдательствующій сообщаетъ объ отказѣ А. И. Горбова отъ должности дѣлопроизводителя и предлагаетъ Отдѣленію намѣтить кандидатовъ на эту должность. Со стороны Совѣта кандитомъ предлагается Л. А. Чугаевъ.

Отдѣленіе записками намѣчаетъ слѣдующихъ лицъ: Л. А. Чугаева, З. А. Погоржельскаго, Н. А. Пушина, С. В. Лебедева, М. С. Вревскаго, В. Е. Тищенко.

Въ члены О-ва по Отд. Химіи

Предложены:	Предлагаютъ:
Даниловъ Стефанъ Николаевичъ, окончившій Ун-тъ.	М. Бородулинъ, Вд. Толстопятовъ, В. Баталинъ.
Якушевичъ Петръ Сергѣевичъ, инженеръ-технологъ.	М. Кузнецовъ, А. Лидовъ, Н. Соковнинъ.
Епифановъ Өедоръ Филипповичъ, лаб. Харьковскаго Ун-та.	А. Альбицкій, В. Тимоөеевъ, Г. Тимоөеевъ.
Ивановъ Александръ Александровичъ, лаб. Казанскаго Ун-та.	А. Герасимовъ, А. Арбузовъ, А. Луньякъ.
Червяковъ Николай Ивановичъ, лаб. Ун-та имени Шанявскаго.	А. Чичибабинъ, А. Россолимо, В. Ушковъ.
Вурцель Евгеній Евгеніевичъ, оконч. Петр. Ун-тъ.	М. Скосаревскій, Кл. Мацюлевичъ, В. Божовскій.
Федоровичъ Владиславъ Казимировичъ, преп. Ковенскаго Комм. уч-ща.	А. Сахановъ, К. Фабіанъ, К. Дебу.

Закрытой баллотировкой членами О-ва по Отд. химіи избраны: А. А. Шапкинъ, А. Д. Лебедевъ, Д. А. Чернобаевъ, Н. И. Унжененинъ, В. Л. Евдокимовъ.

Сдѣланы сообщенія:

12) Е. Е. Вурцель. О дѣйствіи эманаціи радія на сѣрнистый водородъ.

Ввиду того, что химическое дѣйствіе лучей радіоактивныхъ веществъ до сихъ поръ мало изучено, авторъ предпринялъ систематическое изслѣдованіе дѣйствія эманаціи радія на различныя газовыя системы. Представляемый докладъ составляетъ первое изслѣдованіе автора, остальныя составятъ предметъ слѣдующаго доклада.

Эманація радія смѣшивалась съ сѣроводородомъ въ стеклянныхъ баллонахъ отъ 40 до 45 куб. сант. вмѣстимостью. Какъ газъ, такъ и эманація тщательно очищались отъ всѣхъ постороннихъ примѣсей. Отъ поры до времени, баллонъ погружался въ жидкій воздухъ, причемъ сѣроводородъ и эманація сгущались

на стѣнахъ баллона, образовавшійся водородъ эвакуировался въ градуированную трубку, снабженную манометромъ.

Получены слѣдующія результаты.

1) Газообразный сѣроводородъ разлагается эманаціей радія по уравненію: $H_2S = H_2 + S$

2) При постоянныхъ температурѣ и давленіи скорость разложенія сѣроводорода пропорціональна количеству эманаціи въ теченіе всего хода процесса разложенія. Она выразится слѣдовательно, ур-емъ $\frac{d\nu}{dt} = K'Q^0e^{-\lambda t}$. Общее количество вещества, разложеннаго даннымъ количествомъ эманаціи, будетъ равно

$$\int_0^\infty K'Q^0e^{-\lambda t} = \frac{K'Q^0}{\lambda}.$$

3) Въ условіяхъ опыта скорость реакціи увеличивается съ давленіемъ, приближаясь къ нѣкоторому предѣлу. Предѣльная скорость реакціи можетъ быть найдена изъ экспериментально полученнаго ур-ія

$$K' = K'\left(\frac{1}{1-\frac{c}{p}}\right).$$

Это увеличеніе хорошо объясняется неполнымъ поглощеніемъ энергіи излученія эманаціи радія при недостаточно высокихъ давленіяхъ. Съ другой стороны, форма ур-ія показываетъ, что химическое дѣйствіе эманаціи слѣдуетъ приписать почти исключительно α лучамъ.

4) Одинъ Кюри эманаціи, при комнатной температурѣ t и полномъ поглощеніи энергіи α лучей, разлагаетъ $\frac{k}{\lambda} = 1014$ куб. сант. сѣроводорода, приведенныхъ къ O^0 и 760 мм. давленія.

5) Скорость разложенія H_2S эманаціей радія уменьшается съ температурой. При 95°, константа скорости равна 0.86 K, при 220° 0.74 K.

Предлагаемое изслѣдованіе произведено въ лаб. г-жи Кюри въ Парижѣ въ 1913—1914 году.

13) Л. Г. Гурвичъ. О физико-химической силѣ притяженія.

При измѣреніи адсорбціи изъ растворовъ мы всегда имѣемъ дѣло съ адсорбціей какъ растворяннаго вещества, такъ и самого растворителя.

Законъ замѣстимости фазъ даетъ, однако, возможность опредѣлить адсорбцію растворителя въ отдѣльности: для этого нужно лишь опредѣлить степень поглощенія паровъ чистаго растворителя даннымъ адсорберомъ. Подобныя опредѣленія надъ рядомъ органическихъ жидкостей показали, что вѣсовое количество, поглощаемое изъ насыщенныхъ паровъ на единицу вѣса адсорбера, для различныхъ жидкостей очень различно; но если раздѣлить это количество на уд. вѣсъ данной жидкости, то для самыхъ различныхъ веществъ получается (для одного и того-же адсорбера) почти одна и та-же величина. Отсюда нужно заключить, что частички каждаго адсорбера обладаютъ опредѣленной сферой молекулярнаго воздѣйствія на различныя вещества, независимо отъ химической природы послѣднихъ. Съ другой стороны, теплота, развиваемая при адсорбціи разныхъ жидкостей однимъ и тѣмъже адсорберомъ, оказалось очень различной: больше всего она для соединеній съ настоящей двойной связью, также для содержащихъ кислородъ или азотъ; очень мала теплота адсорбціи для углеводородовъ насыщенныхъ и циклическихъ безъ настоящей двойной связи, тоже для такихъ веществъ насыщеннаго типа, какъ четыреххлористый углеродъ, сѣроуглеродъ, хлороформъ и т. д. Такимъ образомъ, сила, дѣйствующая при адсорбціи, имѣя для даннаго адсорбера сферу дѣйствія, не зависящую отъ характера адсорбируемыхъ веществъ (физическая сторона), специфична для каждаго изъ послѣднихъ въ своей интенсивности (химическая сторона). Интенсивность-же адсорбціи, повидимому, параллельна способности адсорбируемаго вещества къ настоящимъ химическимъ присоединеніямъ и можетъ, до извѣстной степени, служить мѣриломъ „некомпенсированной энергіи“ вещества.

14) Л. Г. Гурвичъ. О дѣйствіи флоридина на ненасыщенныя соединенія.

Дѣйствіе флоридина на ненасыщенныя соединенія выражается въ ихъ поли-и изомеризаціи. Ближе было изучено дѣйствіе его на пиненъ. При этомъ образуются политерпены и изомеры пинена съ т. к. отъ 160 до 180°. Изъ этихъ изомеровъ въ чистомъ видѣ выдѣленъ пока камфенъ. Дѣйствіе флоридина на пиненъ протекаетъ, при сильномъ саморазогрѣваніи послѣдняго, настолько энергично, что безъ охлажденія приводитъ къ бурному взрывообразному вскипанію. Другіе изслѣдованныя пористые порошки (кровяной уголь и т. п.) никакой реакціи съ пиненомъ не даютъ.

15) Н. А. Шлезингеръ. О пента и три-метилен-бисъ-[α имино-кислотахъ].

Согласно высказанному мною раньше взгляду, особенности изученныхъ мною этилен-бис-[α-имино-кислотъ], а именно: ихъ нерастворимость и легкій обратный распадъ ихъ нитриловъ на исходные компоненты, зависятъ отъ особенностей пространственмаго расположенія въ ихъ молекулахъ кислотныхъ и основныхъ группъ. Дѣйствительно, синтезированныя мною теперь бис-имино-кислоты типа $RR^1C(CO_2H)NH(CH_2)_xNHC(CO_2H)RR^1$ съ числомъ x, равнымъ 3 или же 5, оказались „нормальными" въ отношеніи какъ растворимости, такъ и хода омыленія ихъ нитриловъ.

Мѣдныя соли въ случаѣ $x=3$ образуются легко, въ случаѣ же $x=5$, образуются трудно и легко разлагаются гидролитически, чего и должно было ожидать согласно извѣстнымъ изслѣдованіямъ проф. Чугаева и др. о комплексныхъ соляхъ діаминовъ.

16) Л. А. Чугаевъ. Новая реакція на соль Пейроне.

Хлоридъ Пейроне $\left[\begin{matrix} NH_3 \\ NH_3 \end{matrix} > Pt < \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \right]$

отъ крѣпкой сѣрной кислоты окрашивается въ темнозеленый почти черный цвѣтъ. Изомерная соль II основанія Рейзе

$$\left[\begin{matrix} NH_3 \\ Cl \end{matrix} > Pt < \begin{matrix} Cl \\ NH_3 \end{matrix} \right]$$

этой реакціи не даетъ. Въ смѣси обѣихъ солей можно открыть соль Пейроне, когда содержаніе ея составляетъ всего около 2%.

17) Е. В. Биронъ. Явленія вторичной періодичности.

Съ помощью ряда фактовъ докладчикъ доказываетъ, что общепринятое положеніе, что въ подгруппахъ періодической системы средній по атомному вѣсу элементъ является среднимъ и по всѣмъ своимъ свойствамъ — невѣрно: цѣлый рядъ свойствъ является періодической функціей атомнаго вѣса элементовъ подгруппы. Такую правильность докладчикъ называетъ вторичной періодичностью.

Она наблюдена у элементовъ нулевой группы, щелочныхъ металловъ, металловъ группы цинка и металлоидовъ V, VI и VII-ой группъ, почему докладчикъ полагаетъ, что она является общимъ

свойствомъ элементовъ. Разборъ свойствъ указываетъ, что измѣненіе свойствъ послѣдовательно или періодически, при послѣдовательномъ измѣненіи атомнаго вѣса элементовъ, зависитъ отъ того, съ какими валентностями связано данное свойство: если съ нормальными по терминологіи Абегга — то измѣненіе послѣдовательно, если съ контравалентностями — то наблюдается вторичная періодичность.

Заявлены сообщенія:

18) М. А. Ракузинъ. Объ оптическихъ и нѣкоторыхъ другихъ свойствахъ бѣлковыхъ веществъ. О дѣйствіи глинозема на сырой куриный бѣлокъ.

Повидимому глиноземъ расщепляетъ куриный бѣлокъ количественно на составныя части, изученіе которыхъ мною продолжается, такъ какъ вторично глиноземъ на куриный бѣлокъ не дѣйствуетъ.

19) М. А. Ракузинъ и Г. Д. Флієръ. О нѣкоторыхъ свойствахъ трипсина.

Въ отличіе отъ вращающаго вправо пепсина, трипсинъ оптически инактивенъ (препаратъ Мерка). Съ адсорбирующими средствами трипсинъ обнаруживаетъ положительную и отрицательную адсорбцію; подробности въ отчетѣ.

20) Т. В. Ковшарова. О примѣненіи метода Стокса для объемнаго опредѣленія алюминія.

По предложенію проф. И. П. Осипова предпринято было изслѣдованіе вопроса, не можетъ ли методъ Стокса, предложенный имъ для вѣсоваго опредѣленія алюминія, быть видоизмѣненъ такъ, чтобы служить для объемнаго опредѣленія этого элемента. Результаты, полученные еще въ 1913 г. и полностью еще не опубликованные, позволяютъ заключить, что такое примѣненіе можетъ имѣть мѣсто: 1) при нагрѣваніи реагирующей смѣси не болѣе 10′ — 15′, 2) при возможно нейтральномъ состояніи раствора алюминіевой соли, 3) при нѣкоторомъ избыткѣ сѣрноватистонатріевой соли (повидимому — около 30% избытка).

Дѣлопроизводитель доводитъ до свѣдѣнія членовъ Отдѣленія, что по постановленію Отдѣленія лица, желающія сдѣлать сообщеніе въ засѣданіи Отдѣленія, должны **до составленія повѣстки (т. е. не позже 9 час. вечера воскресенія, предшествующаго засѣданію)** *представить краткій рефератъ для напечатанія въ протоколахъ Отд.*

Лица, не представившія реферата къ означенному сроку, лишаются права дѣлать сообщенія.

Рефератъ не долженъ превышать **20 строкъ** *или* **150—160 словъ**. *Рефераты большаго объема дѣлопроизводитель вынужденъ будетъ* **сокращать.**

Рефераты должны доставляться въ совершенно готовомъ для печати видѣ, согласно требованіямъ, установленнымъ Совѣтомъ Отдѣленія. Не удовлетворяющіе этимъ требованіямъ рефераты печататься **не будутъ.**

Заявленія о докладахъ, а равно рукописи рефаратовъ слѣдуетъ направлять **въ Химическую Лабораторію Университета** *на имя дѣлопроизводителя или его помощника.*

ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ.

Валентность элементовъ и комплексныя соединенія.

Г. Поварнина.

(Предварительное сообщеніе [1]).

Крупнѣйшимъ обобщеніемъ въ неорганической химіи послѣднихъ лѣтъ является такъ называемая координаціонная теорія, созданная и разработанная въ большей своей части А. Вернеромъ. Еще недавно она освѣщала лишь строеніе комплексовъ; но теперь [2]) авторъ ея примѣняетъ ее къ переоцѣнкѣ общихъ представленій органической химіи, а его послѣдователи, несмотря на недостатки и вполнѣ ясныя гносеологическія и даже логическія дефекты теоріи, кладутъ ее въ основу учебниковъ [3]), хотя и не во всемъ соглашаясь съ Вернеромъ. Въ сущности приговоръ теоріи Вернера давно уже общепризнанъ: предсказавъ стереохимическіе изомеры и изомеры активные оптически, она сдѣлала важный шагъ; объединивъ разбросанный матеріалъ, она подготовила почву для дальнѣйшихъ работъ; но понятіе о добавочныхъ сродствахъ, введенное ею, никоимъ образомъ не можетъ быть общепризнано окончательнымъ, не будучи связано съ основными понятіями химіи и являясь лишь завѣдомо временнымъ сооруженіемъ. Это отлично понимаетъ и самъ авторъ ея, говоря въ предисловіи къ послѣдней своей большой работѣ [4]): „наши новыя представленія—ни что иное, какъ рядъ обобщающихъ картинъ..., приводящихъ къ экономіи мышленія“... Въ предисловіи ко 2 изда-

[1]) Доложено въ засѣданіи Петроградскаго Отдѣленія Р. Ф.-Х. О., 6 ноября 1914 г.

[2]) Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Ch., *1913*.

[3]) Urbain-Sénéchal, Introduction à la Ch. des complexes, *1913*.

[4]) N. Ansch., V.

нію этой книги онъ ясно указываетъ, что его теорія можетъ служить лишь канвой для выдержаннаго ученія о валентности [1]).

Мы не будемъ касаться исторіи вопроса, изложенной въ только что указанныхъ работахъ, а также въ трудахъ Копо [2]), Л. А. Чугаева [3]) и у Гмелинъ-Краута [4]). Цѣль нашей настоящей работы — найти то положеніе, которое, стоя въ связи съ общими законами химіи, могло бы замѣнить произвольное допущеніе о добавочныхъ сродствахъ; поэтому мы будемъ идти кратчайшимъ путемъ—путемъ критики положеній А. Вернера, критики произведенной уже частью другими. Рамки предварительнаго сообщенія заставляютъ насъ воздерживаться отъ многихъ, весьма интересныхъ вопросовъ и ссылокъ.

Основныя посылки теоріи А. Вернера въ общихъ чертахъ таковы.

1. Комплексныя соединенія суть атомныя химическія соединенія [5]).

Посылка эта принята Вернеромъ лишь въ послѣднее время; раньше онъ называлъ комплексы молекулярными соединеніями [6]).

2. Въ комплексахъ слѣдуетъ различать центральный атомъ и атомы соединенные съ нимъ непосредственно (внутренняя сфера) и черезъ посредство другихъ атомовъ (внѣшняя сфера).

3. Имѣются два типа сродствъ между атомами — главныя и добавочныя. Послѣднія играютъ особую роль въ комплексахъ. Главныя сродства могутъ быть іоногенны и неіоногенны [7]).

4. Главныя сродства (связи) соединяютъ съ даннымъ центральнымъ атомомъ радикалы, не могущіе существовать въ свободномъ состояніи; добавочныя сродства связываютъ съ этимъ атомомъ радикалы, существующіе и въ свободномъ состояніи [8]).

5. Максимальное количество главныхъ связей опредѣляетси періодическимъ закономъ [9]); максимальное количество добавочныхъ связей — неопредѣленно [10]), хотя очень часто ограничено координаціоннымъ числомъ.

6. Количество атомовъ или радикаловъ, связанныхъ съ цен-

---

[1]) L. c., VI.

[2]) Moissan, Tr. Ch. Min., III, V.

[3]) Новыя идеи въ химіи, I. Стереохимія.

[4]) Gmelin-Kraut's Lexikon, B. V.

[5]) N. Ansch., motto. (Blomstrand).

[6]) Lehrbuch d. Stereochemie, *1904*, 318.

[7]) N. Ansch., 72.

[8]) Ib., 64.

[9]) Ib., 27.

[10]) Ib., 61.

тральнымъ атомомъ, опредѣляется не валентностью (количествомъ главныхъ связей послѣдняго), а координаціоннымъ числомъ.

7. Координаціонное число (обычно 4 или 6) — есть число соединенныхъ съ центральнымъ атомомъ атомовъ или радикаловъ (часто—это число вершинъ стереоформы комплекснаго скелета — внутренней сферы квадрата, тетраэдра, октаэдра).

Первая посылка принята Вернеромъ лишь внѣшне, безъ внутренней связи съ остальными посылками, что ясно и исторически: вмѣсто того, чтобы лечь въ основу построенія Вернера, она была принята имъ послѣ созданія самой сущности теоріи. Въ самомъ дѣлѣ, если комплексныя соединенія—химическія соединенія атомныя, то всѣ связи въ нихъ должны быть одинаковы.

По опредѣленію Вернера „сродство (Affinität)—есть сила притяженія, равномѣрно дѣйствующая изъ центра атома по всѣмъ направленіямъ по шаровой поверхности“ [1]). Какъ главныя, такъ и добавочныя сродства одинаково опредѣляются этимъ понятіемъ. Далѣе—главныя сродства связываютъ радикалы не существующіе въ свободномъ состояніи (подобно атомамъ), добавочныя же наоборотъ — радикалы, могущіе быть и свободными молекулами. Иными словами — главныя сродства связываютъ атомы, добавочныя—молекулы. Такъ какъ въ опредѣленіи сродства по Вернеру послѣднее называется „силой притяженія“, а защитники „молекулярныхъ“ связей называли этимъ именемъ тѣ же силы притяженія, предполагая разницу между молекулярными и атомными связями именно въ томъ, что первыя связываютъ молекулы, а вторыя — атомы, то поэтому опредѣленія Вернера въ сущности противорѣчатъ другъ другу. Правда, прежде Вернеръ говорилъ о количественной сторонѣ (величина связей [2]), а въ теперешнихъ опредѣленіяхъ онъ ея совершенно не касается. Но сущность остается та же — просто измѣнены названія: прежнія атомныя связи названы имъ главными, а молекулярныя—добавочными. Выводъ изъ этого тотъ, что теорія Вернера по существу, несмотря на эпиграфъ, взятый Вернеромъ у Бломстранда, — теорія молекулярныхъ связей, въ которой сущность разницы между молекулярными и атомными связями не опредѣляется внутренне. Такимъ образомъ, теорія Вернера въ ея новѣйшемъ изложеніи— шагъ назадъ, неудачная попытка примирить непримиримое.

---

[1]) L. c., 83.

[2]) Lehrbuch d. Stereochemie, 318. „Какъ метръ отъ части“, отличаются добавочныя связи отъ главныхъ.

Итакъ — первая посылка Вернера — не имѣетъ связи съ его теоріей, которая въ сущности противорѣчитъ этой посылкѣ. Фактически Вернеръ признаетъ молекулярныя и атомныя связи, съ чѣмъ, конечно, согласиться теперь уже невозможно.

Посылки Вернера о центральномъ атомѣ и о координаціонномъ числѣ—касаются стереоформы комплексовъ. Въ нихъ врядъ ли возможно сомнѣваться, ибо онѣ блестяще подтвердились открытіемъ оптически-активныхъ (и иныхъ) изомеровъ [1]) и, будучи развитіемъ гипотезъ Лебеля и вант-Гоффа, сыграли благодаря этому роль аргументовъ въ пользу стереохимическихъ представленій вообще. Нѣкоторыя детали, впрочемъ, поскольку въ нихъ не выдержана сама теорія по винѣ Вернера, можно оспаривать (см. ниже).

Совсѣмъ въ другомъ положеніи находятся гипотетическія понятія Вернера о связяхъ—сродствахъ. Мы уже указали, что введеніе понятія о добавочныхъ сродствахъ—есть по существу признаніе молекулярныхъ сродствъ. Еще ярче подчеркивается это признаніе замѣчаніями А. Вернера объ отношеніи этихъ связей къ періодическому закону, углубляющими разницу между добавочными и главными сродствами (а слѣдовательно между „атомными" и „молекулярными"). Но и въ самомъ фактѣ, что періодическій законъ не связанъ съ добавочными сродствами и генезисомъ комплексовъ, имѣется серьезнѣйшій аргументъ противъ ихъ допущенія; благодаря этому вся теорія пріобрѣтаетъ характеръ неопредѣленности. Координаціонное число разсѣиваетъ эту послѣднюю лишь отчасти.

Дѣйствительно, одной изъ посылокъ при созданіи періодическаго закона была зависимость между атомнымъ вѣсомъ и валентностью элементовъ (по ихъ „главнымъ" сродствамъ съ точки зрѣнія теоріи Вернера). Главныя и добавочныя сродства по существу другъ отъ друга не отличаются,—это говоритъ самъ Вернеръ; но не заключается ли разница именно по существу въ томъ, что одни изъ сродствъ неразрывно связаны съ періодическимъ закономъ, обобщающимъ наши химическія представленія такъ глубоко, наоборотъ другія съ нимъ не связаны? На это можно возразить, что съ періодическимъ закономъ связаны, вообще говоря, немногія изъ свойствъ элементовъ; конечно, это такъ; но какъ разъ валентность элементовъ съ нимъ связана. И если мы желаемъ держаться взгляда о единствѣ характера сродствъ — мы

---

[1]) Во всѣхъ этихъ случаяхъ гипотеза предсказала новые факты и объяснила старые, необъяснявшіеся гипотезой Іергенсена, предшественника Вернера.

непремѣнно должны считать гипотезу добавочныхъ сродствъ весьма сомнительной. Замѣтимъ еще, что для объясненія явленій диссоціаціи А. Вернеръ принужденъ былъ даже и главныя сродства раздѣлить на іоногенныя и неіоногенныя, признавая такимъ образомъ даже не два, а три вида сродствъ [1]).

Наконецъ — отсутствіе зависимости отъ періодическаго закона приводитъ А. Вернера къ неопредѣленности количества добавочныхъ связей. Понятіе о максимальномъ координаціонномъ числѣ помогаетъ разобраться въ большинствѣ случаевъ, однако, вообще говоря, это число бываетъ 6 или 4, но кромѣ того имѣются соединенія съ координаціоннымъ числомъ 8 — каковы $[Mo(Cy)_8]\ K_4$, $[Pb(SCy)_8]\ K_6$, и т. п., — съ числомъ 12 — $[Bi(SCy)_{12}]\ K_9$, а также 5 — $(Cr^{O}_{cl_4})\ K$, $(Mo^{O_3}_{cl_2})\ H_2$. $(V^{O_2}_{cl_3})\ R_2$ и т. д., и 7 — $(U^{O_2}_{Fl_5})\ K_3$, $(V^{O}_{cl_6})\ R_4$ и т. п., а по вполнѣ правильнымъ указаніямъ Urbain et Sénéchal — въ случаяхъ производныхъ $PtCl_2$ координаціонное число скорѣе 2, чѣмъ 4 [2]); А. Вернеръ полагаетъ, что координаціонное число зависитъ, быть можетъ, не только отъ центральнаго, но и отъ прилегающихъ къ нему атомовъ [3]). Такое признаніе — почти уничтожаетъ руководящій принципъ въ этомъ понятіи для многихъ случаевъ. Предсказаніе очень затруднительно при этихъ условіяхъ.

Въ тѣхъ случаяхъ, когда одно координаціонное число связываетъ группу соединеній — предсказаніе числа атомовъ во внѣшней сферѣ возможно лишь благодаря нѣкоторымъ эмпирическимъ правиламъ — по существу являясь не прогнозомъ, а лишь констатированіемъ извѣстной послѣдовательности для каждаго отдѣльнаго ряда.

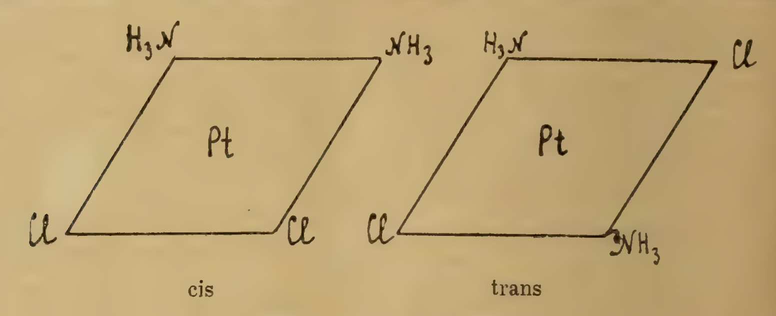
---

[1]) Допущеніе вліянія электроновъ на характеръ связей ничуть не мѣняетъ сущности дѣла — трехъ типовъ связей практически.

[2]) По поводу уменьшеннаго координаціоннаго числа часто замѣчаютъ, что „подобно тому, какъ количество главныхъ связей колеблется въ зависимости отъ степени окисленія, — аналогично мѣняются и координаціонныя числа“ (въ зависимости отъ чего?). Но такого рода аналогія — есть новое допущеніе — не болѣе; благодаря ему гипотеза Вернера серьезно усложняется, тѣмъ болѣе, что объективно воспринимаемая „причина“ измѣненія дополнительной значности не ясна. Не проще ли координировать количество всѣхъ связей однимъ и тѣмъ же критеріемъ — періодическимъ закономъ и генезисомъ соединеній.

[3]) L. c., 54. Я не хотѣлъ бы быть неправильно понятымъ: вліянію центральнаго атома я, какъ и Вернеръ, придаю очень большое значеніе; но для понятія о координаціонномъ числѣ въ смыслѣ Вернера признаніе этого представленія — крайне неудобно, уничтожая самую основу возможности прогноза.

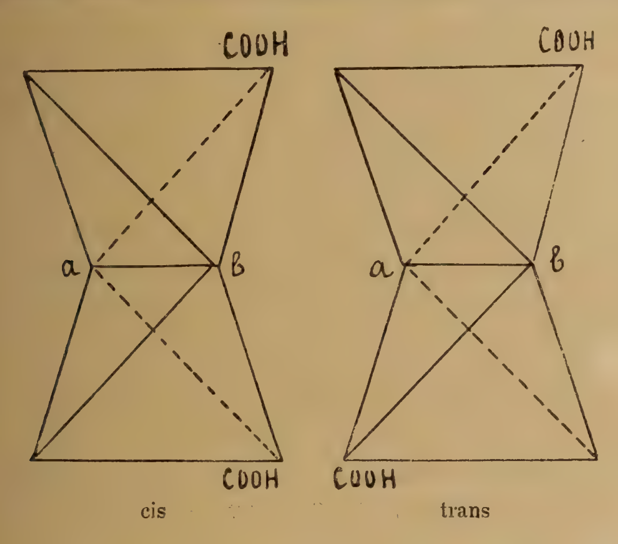
Остановимся теперь на нѣкоторыхъ деталяхъ теоріи Вернера. Понятіе о координаціонномъ числѣ пріобрѣтаетъ особое значеніе, если число это ставится въ связь съ пространственной формой молекулы; именно такой смыслъ этого понятія привелъ къ наиболѣе плодотворнымъ выводамъ—предсказанію оптическихъ изомеровъ нѣкоторыхъ молекулъ съ координаціоннымъ числомъ 6. При этомъ число 6 обусловливалось числомъ вершинъ въ октаэдрѣ—соотвѣтствующей стереоформѣ. Вполнѣ естественно, что послѣдовательно было бы признаніе и за числомъ 4 такого же пространственнаго значенія и, если октаэдръ есть форма трехъ измѣреній, то и форма соотвѣтствующая числу 4 должна быть также формой трехъ измѣреній — именно тетраэдръ. Какъ извѣстно вант-Гоффъ какъ разъ положилъ тетраэдръ въ основу своихъ стереохимическихъ представленій о структурѣ углеродистыхъ соедине-



Фиг. 1. Платокомплексы.

ній; Вернеръ вполнѣ согласенъ съ ван-т-Гоффомъ въ этомъ случаѣ и, признавая для метана напр., координаціонное число равнымъ 4, не оспариваетъ тетраэдрическаго строенія молекулы CH_4. Но для случая платозо-комплексовъ онъ, имѣя въ виду необходимость объясненія строенія изомеровъ, отказывается отъ трактовки внутренней сферы въ трехъ измѣреніяхъ и предполагаетъ, что эта послѣдняя построена здѣсь не въ видѣ тетраэдра, а въ видѣ квадрата. Это дозволяетъ ему говорить о cis-trans-изомеріи платозосоединеній. Слѣдуетъ замѣтить, что эта изомерія не имѣетъ ничего общаго съ cis-trans изомеріей вант-Гоффа для случая фумаровой и малеиновой кислотъ. Правда и здѣсь, и тамъ атомы, обусловливающіе изомерію, находятся въ одной плоскости; но въ то время какъ двойная связь въ случаѣ фумаровой и малеиновой кислотъ фиксируетъ положеніе карбоксила въ мѣстахъ cis или trans, радикалы платозосоединеній не имѣютъ достаточныхъ осно-

ваній для ихъ фиксаціи въ томъ или иномъ направленіи, что и ясно изъ приводимыхъ на фиг. 1 и 2 схемъ; въ то время, какъ карбоксилы кислотъ, находясь въ одной плоскости, при возможныхъ перемѣщеніяхъ атомовъ (вращеніе около оси ab) не мѣняютъ своего взаимнаго положенія относительно другихъ атомовъ молекулъ, предопредѣляя такимъ образомъ фиксированную изомерію обѣихъ кислотъ, — атомы платозокомплексовъ должны стать при возможныхъ перемѣщеніяхъ между прочимъ и въ положеніе тетраэдрической схемы, исключающей изомерію, или наоборотъ, давая та-



Фиг. 2. Фумарово-малеиновая изомерія.

кимъ образомъ третій изомеръ. Между тѣмъ допустить движеніе атомовъ лишь въ плоскости мы въ сущности не имѣемъ достаточнаго основанія. Допустить же полную фиксацію атомовъ около платины—безъ движенія—возможно лишь при новой дополнительной гипотезѣ о строеніи атома платины въ соединеніи $PtCl_2$, въ противовѣсъ строенію его въ четырехзначной платинѣ.

Поэтому допущеніе Вернера произвольно и внѣ связи съ теоріей вант-Гоффа. Слѣдуетъ замѣтить при этомъ, что въ пространствѣ трехъ измѣреній устойчивой комбинаціей 4 атомовъ около одного центра является именно тетраэдръ, а не квадратъ; послѣдній можетъ дать лишь неустойчивое равновѣсіе, что для твердаго аггрегатнаго состоянія комплекса должно привести къ самопроизвольнымъ перегруппировкамъ (чего нѣтъ на самомъ дѣлѣ) въ

одну и ту же форму каждаго изъ изомеровъ. Все это даетъ намъ право думать, что допуская плоскостную cis-trans изомерію, Вернеръ не достаточно ее мотивируетъ.

Есть и другіе сомнительные выводы теоріи Вернера. Такъ допущеніе добавочныхъ сродствъ, вполнѣ объясняя способность къ диссоціаціи хлористаго аммонія формулой

$$NH_3 \ldots HCl \rightleftarrows [NH_4]\ Cl,$$

даетъ мало понятное объясненіе для диссоціаціи хлористаго тетраметиламмонія

$$N(CH_3)_3 \ldots CH_3Cl \rightleftarrows [N(CH_3)_4]\ Cl,$$

ибо въ первомъ случаѣ на добавочное сродство присоединяется вообще говоря легко диссоціирующее электролитически соединеніе HCl, во второмъ же случаѣ добавочная связь обусловливаетъ превращеніе недиссоціирующаго электролитически хлора молекулы CH_3Cl въ диссоціирующій.

Допущеніе неопредѣленнаго количества добавочныхъ сродствъ ведетъ къ полной неопредѣленности въ строеніи соединеній оксоніева типа [1]):

$$X.H \ldots OR_2 \qquad X.H\begin{matrix} \cdots OR_2 \\ \cdots OR_2 \end{matrix} \qquad X.H\begin{matrix} \cdots OR_2 \\ \cdots OR_2 \\ \cdots OR_2 \end{matrix}$$

Здѣсь не можетъ помочь даже понятіе о координаціонномъ числѣ и число присоединяемыхъ къ водороду радикаловъ OR_2 ни чѣмъ не ограничено.

Мы не будемъ перечислять нѣкоторыхъ другихъ дефектовъ этой теоріи, тѣмъ болѣе, что съ частью ихъ придется еще встрѣтиться ниже. Закончимъ лишь нашу критику такими выводами: теорія Вернера приводитъ:

1) Къ допущенію трехъ видовъ сродствъ.

2) Къ различію между атомными и молекулярными соединеніями.

3) Къ отрицанію значенія періодическаго закона для количества добавочныхъ связей и каждаго изъ двухъ видовъ главныхъ сродствъ.

4) Къ затрудненности предсказаній во многихъ случаяхъ.

Наконецъ, будучи лишь временной постройкой, она объясняетъ только строеніе внутренней сферы, обычно обходя вопросъ о связи

---

[1]) L. c., 259.

этой сферы съ внѣшней сферой—какъ разъ въ случаѣ большинства комплексовъ-амміакатовъ и гидратовъ.

Благодаря всему этому, изъ теоріи Вернера должно непремѣнно элиминировать посылку о добавочныхъ сродствахъ и замѣнить ее какой-либо иной.

Слѣдуетъ замѣтить, что въ теоріи Вернера имѣется вообще говоря—гносеологическая ошибка: завѣдомое отсутствіе стремленія связать добавочныя сродства съ періодическимъ закономъ. Мнѣ кажется, что это дѣйствительно ошибка, а не недостатокъ; одно изъ наиболѣе прочныхъ пріобрѣтеній нашей науки за 50 лѣтъ именно періодическій законъ, связанный съ понятіемъ о валентности элементовъ; гносеологически неправильно, не усчитавъ степени достовѣрности этой связи закона съ валентностью, — не попробовать вывести „добавочныя“ сродства изъ періодическаго закона. Вмѣсто этого А. Вернеръ сдѣлалъ совершенно произвольное допущеніе о добавочныхъ сродствахъ, не воспользовавшись тѣмъ самымъ методомъ экономіи мышленія, которому онъ думаетъ служить гипотезой,—не воспользовавшись уже готовой, общепризнанной и въ общемъ мало внушающей сомнѣнія посылкой, обобщивъ періодическій законъ и на добавочныя средства. Въ результатѣ — теорія его лишилась возможности быть даже надежной рабочей гипотезой, заставляя для каждаго отдѣльнаго элемента п р е д п о л а г а т ь максимальное координаціонное число, а не знать его заранѣе: поэтому структура каждаго комплекса по Вернеру носитъ на себѣ почти всегда печать неоконченности, и въ большинствѣ случаевъ оттѣнокъ произвольности. Чтобы не быть голословнымъ я приведу лишь слѣд. наиболѣе разработанные комплексы, съ однимъ и тѣмъ же координаціоннымъ числомъ 6:

$$[Co(H_2O)_6]\ Cl_2 = CoCl_2 \cdot 6H_2O; \qquad [Pt(NH_3)_6]\ Cl_4;$$
$$[Co(H_2O)_6]\ Cl_3 = CoCl_3 \cdot 6H_2O; \qquad [Pt(Cl)_6]\ Me_2.$$

Разсматривая попарно эти соединенія кобальта и платины, если смотрѣть на эти формулы безъ предубѣжденія, нетрудно придти къ слѣд. заключеніямъ:

1) Схемы эти не объясняютъ связи между внутренней и внѣшней сферами.

2) Онѣ объединяютъ однимъ координаціоннымъ числомъ производныя какъ закиси, такъ и окиси кобальта.

3) Онѣ совершенно не предусматриваютъ апріорно количество

атомовъ во внѣшней сферѣ плато-соединеній (эти количества опредѣляются эмпирически).

Иными словами гипотеза является вмѣстѣ и слишкомъ узкой, не предусматривая нѣкоторыхъ явленій, и слишкомъ широкой, охватывая явленія различныхъ порядковъ (если смотрѣть объективно).

Изъ всего этого выводъ: теорія добавочныхъ сродствъ цѣнна лишь постольку, поскольку она дала матеріалъ для критики, поставивъ на очередь перерѣшеніе вопроса о валентности элементовъ.

Разобравшись въ теоріи Вернера, попробуемъ устранить недостатки ея, имѣя основаніемъ то положеніе Бломстранда, которое выбралъ столь неудачно эпиграфомъ для своей работы Вернеръ, — „атомы комплексныхъ соединеній связаны между собой атомными, а не молекулярными связями", и воспользовавшись общимъ положеніемъ Вернера—классическая теорія валентности не въ состояніи объяснить комплексовъ: количество сродствъ элементовъ должно быть для объясненія ихъ увеличено.

Перерѣшать вопросъ о валентности [1]) элементовъ можно двумя путями—формальнымъ или дедуктивнымъ изъ опредѣленной посылки. Вернеръ слѣдовалъ послѣднему пути. Мы предпочитаемъ воспользоваться первымъ, ибо онъ снимаетъ съ автора отвѣтственность за сущность понятія о единицахъ сродства—о связяхъ; если имѣется только возможность замѣнить какую-либо условность классической теоріи валентности другою, если при этомъ получается болѣе удовлетворительное объясненіе комплексовъ, чѣмъ по теоріи Вернера, если, наконецъ, это измѣненіе условности не ведетъ къ внутреннимъ противорѣчіямъ въ гипотезѣ—путь этотъ наиболѣе вѣрный. Однако, всякая гипотеза, хотя бы она и состояла лишь въ замѣнѣ нѣкоторой условности другою,—требуетъ все же теоретическаго объясненія; въ данномъ случаѣ—обоснованія понятія о валентности съ новой точки зрѣнія.

Поэтому задача наша распадается на слѣдующія:

а) найти въ современной химіи условность, опредѣляющую валентность элементовъ;

---

[1]) Мы не будемъ рѣшать вопроса о максимальной валентности, ибо онъ пока не затрагиваетъ строенія комплексовъ, какъ видно будетъ ниже. Связь „добавочныхъ" сродствъ съ періодическимъ закономъ поэтому выразится хотя бы въ томъ, что добавочныя сродства, какъ и главныя опредѣляются степенью „окисленности" атома (т. е. генезисомъ соединенія).

b) измѣнить эту условность формально такъ, чтобы при этомъ возможно было объяснить явленія комплексовъ безъ допущенія произвольныхъ гипотезъ, считаясь съ уже существующими;

c) обосновать измѣненіе условности съ точки зрѣнія понятія о валентности.

Послѣ этихъ разсужденій необходимо: 1) примѣнить найденныя гипотетическія законности къ строенію, если не всѣхъ, то по крайней мѣрѣ главнѣйшихъ комплексовъ, 2) доказать новый взглядъ опытомъ, результаты коего должны исключать теорію Вернера и подтверждать новую теорію.

Этотъ послѣдній, наиболѣе быть можетъ существенный, аргументъ пока мы не въ состояніи дать. Но, если на сторонѣ новой теоріи окажется больше ясности и простоты, чѣмъ при пользованіи координаціонной теоріей,—за ней будетъ во всякомъ случаѣ больше данныхъ для общаго признанія, чѣмъ за теоріей Вернера, ибо прогнозъ нѣкоторыхъ фактовъ при допущеніи теоріи Вернера, вообще говоря, довольно сомнителенъ.

Замѣтимъ еще, что аргументы противъ нашихъ объясненій понятія валентности не могутъ быть аргументами противъ формальнаго измѣненія условности.

Формальная посылка.—Формальное признаніе связей между атомами—символами единицъ сродства оказалось очень плодотворнымъ: результатомъ его явились—прогнозъ массы изомеровъ, приведшій къ современному матеріалу органической химіи и нѣсколько частныхъ теорій, также оправдавшихся въ ихъ предсказаніяхъ. Графическое изображеніе связи — черта соединяющая два атома — есть символъ символа, позволяющій наглядно представить отношеніе между атомами; при этомъ условно допущено, что атомъ водорода способенъ соединяться съ другими элементами лишь одною связью, максимальное же количество связей, которыми соединяются другіе элементы съ атомами водорода или ему эквивалентныхъ (т. е. одновалентныхъ) элементовъ или съ полуатомами двухвалентныхъ элементовъ — преимущественно кислорода въ наиболѣе распространенномъ состояніи его валентности — опредѣляется періодическимъ закономъ.

Такимъ образомъ условностью въ формальномъ опредѣленіи валентности является принятіе водорода моновалентнымъ. Такъ

какъ строеніе комплексовъ, вообще говоря, заставляетъ повысить валентность элементовъ, то, если послѣдняя, вообще говоря, стоитъ въ связи съ періодическимъ закономъ, общее количество связей элемента должно равняться классическому числу ихъ (числу „главныхъ“ связей Вернера), умноженному на нѣкоторое число n, большее единицы и цѣлое — въ противномъ случаѣ для нѣкоторыхъ элементовъ получится дробное количество связей, что неудобно практически. Иными словами, если мы примемъ число связей у водорода равнымъ не 1, а n, то максимальное количество сродствъ каждаго элемента опредѣлится періодической системой: простымъ умноженіемъ номера группы даннаго элемента на n. Число n, вообще говоря, неопредѣленно; мы выбираемъ $n = 2$ въ виду простоты, въ силу того, что $n = 3$ и $n = 4$ даютъ безъ необходимости слишкомъ сложныя комбинаціи. Между тѣмъ число 2, какъ видно будетъ ниже, вполнѣ объясняетъ строеніе комплексовъ, при чемъ устраняются недостатки Вернеровской посылки, такъ какъ при этомъ допущеніи:

1. Типъ связей — одинъ.

2. Различія между атомными и молекулярными соединеніями сглаживаются.

3. Періодическій законъ имѣетъ силу для всѣхъ связей.

4. Облегчается предсказаніе изомеровъ, при принятіи нѣкоторыхъ, высказанныхъ другими авторами, посылокъ.

Итакъ мы замѣняемъ условное допущеніе водорода однозначнымъ, таковымъ же допущеніемъ его двузначнымъ, при чемъ соотвѣтственно повышается и значность остальныхъ элементовъ (какъ максимальная, такъ и низшихъ степеней окисленія). Каковъ же внутренній смыслъ этого допущенія?

Опредѣленіе понятія слова валентность. Теоріи валентности иногда считаютъ атомъ нѣкоторой матеріальной, хотя бы и „сложной“, точкой; явленія радіоактивности привели Рамзая къ взгляду, что точка эта соединена съ нѣкоторымъ количествомъ электроновъ. Въ то же время тотъ же Рамзай, Резерфордъ, Кюри и др. изслѣдователи радіоактивности доказали сложность атома для нѣсколькихъ элементовъ. Поэтому, вообще говоря, взглядъ на атомъ, какъ на матеріальную простую точку не имѣетъ смысла. Круксъ уже давно считалъ атомъ сложной единицей; Н. Морозовъ 8 лѣтъ назадъ опубликовалъ оригинальную картину строенія атомовъ въ связи съ періодической системой, предсказавъ отщепленіе гелія отъ элемен-

товъ и нулевую группу элементовъ. Не перечисляя всѣхъ взглядовъ на сложное строеніе атома, мы должны только сказать, что атомъ необходимо считать комплексомъ болѣе простыхъ единицъ матеріи (или ея энергетическаго эквивалента). Такимъ образомъ, атомъ-аналогъ молекулы, и какъ таковой, построенъ въ пространствѣ трехъ измѣреній. Согласно взгляду Рамзая атомы, являющіеся активными (т. е. всѣ атомы) несутъ на себѣ электроны положительные и отрицательные; электроны эти обусловливаютъ валентность атома. Близокъ къ этому и взглядъ Н. Морозова. Абеггъ предполагаетъ связи атома полярными, при чемъ сумма ихъ равна 8. Электроположительный и электроотрицательный характеръ іоновъ въ растворахъ привелъ къ творенію ван-т-Гоффа и Аррениуса—къ теоріи электролитической диссоціаціи. Такимъ образомъ, вообще говоря, явленія полярности въ атомахъ играютъ роль и привели къ созданію теорій валентности. Согласно этому и мы допустимъ, что полярность играетъ роль въ валентности элементовъ.

Мы знаемъ, что существуютъ амфотерныя молекулы, при чемъ степень кислотности или основности ихъ опредѣляется характеромъ атомовъ и радикаловъ, составляющихъ ядро молекулы. Вліяніе атомовъ, входящихъ въ ядро молекулы, на величину заряда іоновъ послѣдней при диссоціаціи видно на примѣрѣ уксусной и трихлоруксусной кислоты, ѣдкаго аммонія и тетраметиламмонія и т. п. Разъ мы допустимъ атомъ сложною величиною, мы должны будемъ по аналогіи допустить и здѣсь вліяніе состава атома на величину заряда его. Продолжая аналогію, мы можемъ предположить и амфотерный характеръ атомовъ, основываясь на способности почти всѣхъ элементовъ давать соединенія какъ съ электроотрицательными, такъ и положительными элементами.—Итакъ атомъ имѣетъ плюсъ и минусъ заряды [1]), но относительная величина ихъ зависитъ отъ строенія атома и нѣтъ основанія думать, чтобы абсолютныя величины отрицательныхъ за-

---

[1]) Такимъ образомъ, мы возвращаемся къ Берцеліусу, противъ чего будутъ, конечно, возражать. Однако спектрометрическія изслѣдованія указываютъ, что быть можетъ это допущеніе и не такъ ужъ невѣроятно. Съ другой стороны Резерфордъ въ послѣднее время предполагаетъ также атомъ заряженнымъ, при чемъ даже свойства зарядовъ по его мнѣнію различны, въ чемъ наша гипотеза приближается къ его взглядамъ — по крайней мѣрѣ въ случаѣ газовыхъ молекулъ.

рядовъ были непремѣнно равны таковымъ же— положительныхъ зарядовъ.

Если принимать теорію Абегга, имѣющую въ виду классическую валентность, мы обязательно встрѣтимся съ противорѣчіемъ ея фактамъ въ первыхъ 4 группахъ элементовъ, въ которыхъ сумма значностей по водороду и по кислороду меньше 8. Допущеніе удвоенной значности элементовъ даетъ намъ возможность, принявъ полярность сродствъ, не противорѣчить періодическому закону. При этомъ мы допускаемъ, что классическая единица валентности состоитъ въ сущности изъ двухъ единицъ [1]) полярныхъ по знаку, но не одинаковыхъ по абсолютной величинѣ заряда каждаго сродства. Въ переводѣ на языкъ символовъ, если условиться обозначать эти полярныя сродства пунктиромъ, атомъ водорода будетъ изображенъ тогда слѣдующимъ образомъ:

$$\overset{+}{....}H\overset{-}{....}$$

При чемъ величина зарядовъ, вообще говоря, намъ неизвѣстна; извѣстно лишь, что въ случаѣ водорода зарядъ „плюсъ" больше заряда „минусъ". Имѣя же въ виду, что символы элементовъ характеризуютъ и превалирующій зарядъ ихъ, и при этомъ обозначеніи всегда возможно знать, какой именно зарядъ атома превалируетъ [2]). Вполнѣ понятно, что молекула водорода выразится при этомъ такъ:

$$(H ::: H)^{+},$$

а одновалентнаго хлора

$$(Cl ::: Cl)^{-}.$$

При этомъ допущеніи естественнымъ является вопросъ, по-

---

[1]) Мысль о „половинныхъ" связяхъ — не нова. Въ ней можно увидѣть отраженіе взгляда Тиле относительно „парціальныхъ" связей; правда идея эта не была проведена въ жизнь вполнѣ послѣдовательно. Съ другой стороны возможность дробныхъ связей вытекаетъ изъ взглядовъ Штарка (пучки силовыхъ линій). У насъ въ Россіи — взглядъ А. Е. Чичибабина по существу не далекъ отъ гипотезы Тиле. Конечно, кромѣ идеи Штарка, эти мысли могутъ считаться близкими по существу къ идеѣ полярныхъ сродствъ лишь весьма приблизительно.

[2]) Величина заряда можетъ опредѣляться количествомъ электроновъ (Штаркъ) или инымъ образомъ, для насъ пока несущественнымъ.

чему же, несмотря на опредѣленный *зарядъ*[1]) *молекулы*, она является значительно менѣе активной, чѣмъ диссіоцированный атомъ (іонъ).

Однако, разъ мы допустили, что атомъ, вообще говоря,—сложная система, расположенная въ пространствѣ, естественно искать аналогій между атомомъ и молекулой и далѣе; и прежде всего въ томъ, что точка проявленія сродства въ атомѣ строго локализована (гипотеза Штарка; Вернеръ держится обратнаго мнѣнія). Вполнѣ понятно, разъ сродство независимо отъ своей величины насыщено сродствомъ другого атома, разъ одинъ атомъ можетъ присоединиться къ другому лишь въ строго опредѣленномъ мѣстѣ, благодаря свойству непроницаемости матеріи, два атома не могутъ занять одного и того же мѣста. Такимъ образомъ, несмотря на свободный зарядъ молекулы, присоединеніе атома на свободный зарядъ сродства невозможно. Что касается замѣщенія одного атома другимъ, вытѣсненія этихъ атомовъ, то оно несомнѣнно возможно и стоитъ въ прямой связи съ свободнымъ зарядомъ молекулы (въ случаѣ молекулы газа—въ связи съ разницей абсолютныхъ величинъ зарядовъ ея); вполнѣ понятно, поэтому, что молекула будетъ всегда менѣе активна, чѣмъ атомъ (или іонъ). Поэтому же іонъ способенъ вытѣснять другой іонъ изъ молекулярнаго соединенія тѣмъ въ большей степени, чѣмъ *большій зарядъ*, вообще говоря, онъ *способенъ нейтрализовать*. Это можно иллюстрировать извѣстнымъ примѣромъ. Абсолютно сухіе водородъ и хлоръ не реагируютъ. Присутствіе слѣдовъ воды (всегда іонизированной) обусловливаетъ реакцію. Процессъ при этомъ таковъ. (*Условно* обозначаемъ большіе заряды двумя знаками полярности; меньшіе однимъ. Абсолютнаго количественнаго смысла въ этомъ обозначеніи, конечно, нѣтъ).

{ H(++ −) ········ H(− ++) } { (+ −−) >O····H }′

{ Cl(−− +) ········ Cl(+ −−) } { (++ −) >H }˙

[1]) Конечно, понятіе о „зарядѣ“ на молекулѣ многимъ покажется страннымъ; но не констатированы ли заряды на гораздо болѣе крупныхъ химическихъ единицахъ — на коллоидальныхъ частицахъ въ самыхъ различныхъ золяхъ. Если тамъ приходится признавать эти заряды, то тѣмъ паче возможно допустить ихъ на болѣе мелкихъ единицахъ — молекулахъ.

$H^{\cdot}$ вытѣсняетъ хлоръ изъ молекулы Cl_2:

$$\left\{+\cdots Cl \overset{-\,-}{\cdots\cdots} \overset{+}{Cl} \overset{-\,-\,+\,+}{\cdots\cdots} H \cdots - \right\} \rightarrow \left\{+\cdots Cl \cdots \overset{-\,-}{} \right\}' +$$

$$+\left\{ \overset{+}{Cl} \underset{-\,-\;\;+\,+}{\cdots\cdots\cdots} \overset{-}{H} \right\};$$

Cl' вытѣсняетъ водородъ изъ молекулы H_2:

$$\left\{-\cdots \overset{+\,+}{H} \cdots \underset{+\,+}{\overset{-}{H}} \underset{-\,-}{\cdots\cdots} Cl \cdots + \right\} \rightarrow \left\{ \overset{-}{\cdots} \overset{+\,+}{H} \cdots \right\}^{\cdot} + \left\{ \overset{+}{Cl} \underset{-\,-\;\;+\,+}{\cdots\cdots\cdots} \overset{-}{H} \right\};$$

освободившійся $H^{\cdot}$ снова вступаетъ въ реакцію и т. д.

Такимъ образомъ каталитическое дѣйствіе воды объясняется въ этой реакціи очень наглядно. Правда при допущеніи простыхъ сродствъ это объясненіе также довольно просто, но за то образованіе молекулы водорода и хлора при этомъ трудно объяснимо.

Разсматривая молекулу хлористаго водорода и сравнивая ее съ молекулой водорода (или хлора), мы легко замѣтимъ, что строеніе ихъ существенно различно:

$$\left\{ H \overset{+\,+\qquad -\,-}{\underset{-\qquad\quad +}{\cdots\cdots\cdots\cdots}} Cl \right\} \qquad \left\{ H \overset{+\,+\qquad -}{\underset{-\qquad +\,+}{\cdots\cdots\cdots\cdots}} H \right\}$$

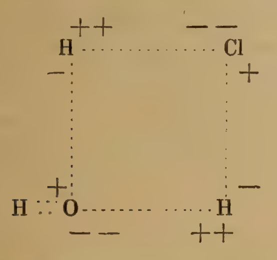
Въ водородѣ взаимно насыщены сродства съ различной величиной зарядовъ, въ хлористомъ водородѣ насыщены попарно связи съ большими и съ меньшими зарядами. Въ то время какъ въ молекулѣ водорода обѣ связи носятъ одинаковый характеръ, въ хлористомъ водородѣ имѣется связь, возникшая благодаря нейтрализаціи бо́льшихъ зарядовъ, вѣроятно болѣе прочная, и связь менѣе прочная. Благодаря этому, если на эти молекулы будутъ дѣйствовать какіе-либо расщепляющіе агенты, въ случаѣ молекулы водорода можетъ произойти чаще полное расщепленіе, въ случаѣ же хлористаго водорода мыслимо чаще неполное расщепленіе

$$\left\{ \overset{-}{\cdots\cdots} \overset{+\,+}{H} \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \overset{-\,-}{Cl} \cdots + \right\}$$

съ выдѣленіемъ свободныхъ полярныхъ сродствъ меньшихъ зарядовъ, способныхъ къ присоединеніямъ другихъ атомовъ. Если мы будемъ дѣйствовать на HCl водой, которой нужно придать аналогичную же формулу

```
        H
        :  — —   ++       —
{ +···· O ··········· H ····    },
```

мы можемъ получить напр. гидратъ:



въ общемъ мало стойкій, благодаря малой величинѣ связей между элементами воды и хлористаго водорода. Такой гидратъ (а, вѣрнѣе, 2-водный, соотвѣтствующій гексациклу, о чемъ ниже) получится при небольшомъ количествѣ воды и при низкой температурѣ, когда диссоціація воды очень слаба.

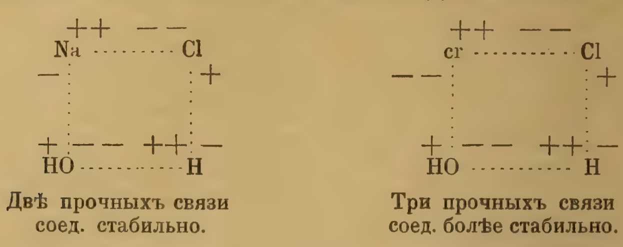
Мы имѣемъ при этомъ въ виду концентрированные растворы, такъ какъ въ разведенныхъ растворахъ выступаютъ на сцену диссоціированные радикалы воды, которыхъ количество по сравненію съ количествомъ молекулъ электролита замѣтнѣе, чѣмъ въ концентрированныхъ растворахъ.

Если мы допустимъ разницу въ величинѣ связей, вполнѣ естественнымъ является выводъ, что *молекулы* получаемыхъ такимъ образомъ соединеній, *во первыхъ*, *цикличны* (кромѣ тѣхъ, въ коихъ полярныя связи частью дублированы въ ординарную связь, какъ связи водорода въ гидроксилѣ), во вторыхъ, благодаря слабости образующихъ ихъ связей—онѣ *легко въ общемъ расщепляемы*, при чемъ образуются *активныя* формы молекулъ воды напр.:

```
    ++    — —   +
{ ···H ········O····· };
               H
```

въ третьихъ—въ этихъ циклическихъ соединеніяхъ *атомы* (или радикалы) *преимущественно состоятъ изъ четнаго количества атомовъ или радикаловъ*, связанныхъ между собою попарно. — *Чѣмъ болѣе амфотерный характеръ* (т. е. металлоидно-металлическій) *показываетъ данный атомъ, тѣмъ прочнѣе должны быть получаемыя при расщепленіи ординарныхъ связей соединенія.* Именно такимъ обра-

зомъ и получаются комплексы. Для примѣра возьмемъ поваренную соль и хлорный хромъ; въ то время, какъ въ первой натрій обнаруживаетъ ярко электроположительныя свойства, и, слѣдовательно, одна изъ полярныхъ связей значительно прочнѣе другой, въ трехзначномъ хромѣ ясно замѣчается амфотерность ($CrCl_3$ и хромиты) и, слѣдовательно, почти одинаковая величина зарядовъ обоихъ знаковъ. Въ результатѣ $NaCl . 2H_2O$ болѣе лабиленъ, чѣмъ $CrCl_3 . 6H_2O$ и, кромѣ того, NaCl не даетъ высшихъ гидратовъ, аналогичныхъ $CrCl_3 . 10H_2O$. Это иллюстрируется слѣд. схемами [1]):



Двѣ прочныхъ связи соед. стабильно.

Три прочныхъ связи соед. болѣе стабильно.

Съ другой стороны, и соединенія амфотерныхъ атомовъ съ другими при помощи ординарныхъ связей, вообще говоря, достаточно стабильны и стабильнѣе соединеній ярко позитивныхъ или негативныхъ атомовъ: $CrCl_3$ гораздо труднѣе расщепляется (іонизируется), чѣмъ напр. NaCl. Особенно рѣзко выражается это свойство въ углеродѣ.

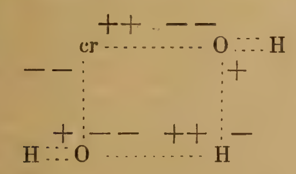
Присутствіе свободныхъ іоновъ воды, вообще говоря, должно отзываться на стабильности всѣхъ этихъ соединеній, разрывая циклы. Чѣмъ больше свободныхъ гидроксиловъ по отношенію къ количеству молекулъ даннаго электролита (законъ концентрацій), тѣмъ легче разрываются циклическія связи, получается осцилляція сродствъ между даннымъ атомомъ и гидроксилами, напр.:

```
                        +'         —.
                        HO— —      H++
   ++    — —            ++   — —   +        +
   Na··········Cl       — Na       Cl       HO— —   ++H
   —:          :+         :        :          :       :
     :         :    ⇄     :        :    ⇄   —:        :
   + :— —   ++ :—       + :        :          :       :
   HO··········H        HO— —   ++H —       Na++  — —Cl
                                            +'      —.
                                            HO —   H++
```

[1]) Черезъ cr мы обозначаемъ $^1/_3$ Cr; для простоты беремъ моногидраты. Благодаря разности въ величинѣ зарядовъ Na и cr эти схемы надо понимать примѣрно такъ, что въ Cr — дериватѣ заряды cr больше по абсолютной величинѣ положительнаго заряда хлора и меньше отрицательнаго.

Это вибрированіе связей даетъ впечатлѣніе свободнаго іона Na' — производитъ диссоціацію соли. Конечно, аналогично же выбрирують и связи Cl' съ іономъ водорода. Прохожденіе тока усиливаетъ вибрацію, увеличивая концентрацію свободныхъ іоновъ воды и, путемъ перехода Na. отъ одного гидроксила къ другому, оріентируетъ Na˙ къ отрицательному полюсу, въ силу простого притяженія къ полюсамъ соотв. іоновъ.

Разрывъ циклической связи въ случаѣ $CrCl_3$ ведетъ къ образованію болѣе стабильнаго соединенія, въ чемъ нетрудно убѣдиться изъ схемы, ибо обѣ полярныя связи въ этомъ соединеніи оказываются близкими другъ другу по величинѣ; кромѣ того, въ циклѣ образуются



въ общемъ три довольно прочныя связи. Получаются трехъ и шести водные гидраты $Cr(OH)_3 . 3H_2O$, $Cr(OH)_3 . 6H_2O$ и свободная HCl. Такимъ образомъ легко объясняется и гидролизъ.

Вполнѣ понятно, что всѣ эти столь схематически описанныя явленія, могутъ имѣть реальную цѣну лишь послѣ провѣрки экспериментальной. Очень возможно, что въ этомъ построеніи кое что придется и измѣнить. Но нельзя не отмѣтить, что построеніе наше кромѣ основныхъ своихъ (весьма простыхъ и ясныхъ) положеній воспользовалось лишь однимъ допущеніемъ—давно извѣстнымъ и имѣющимъ за собою много фактовъ, именно гипотезой осцилляціи связей — Кекуле-Бели.

Замѣтимъ при этомъ, что такое освѣщеніе гипотезы двузначнаго водорода, уничтожая понятіе о молекулярныхъ связяхъ, какъ о совершенно своеобразныхъ, въ то же время подчеркиваетъ долю истины въ прежнемъ представленіи объ этихъ связяхъ: ихъ отличіе отъ классическихъ ординарныхъ сродствъ и роль величины связи. Въ то же время оно ставитъ понятіе о сродствѣ въ связь съ періодическимъ закономъ и теоріей электролитической диссоціаціи. Конечно, полярныя связи существенно отличаются отъ обычныхъ классическихъ связей, составляя ихъ часть; однако, онѣ связываютъ съ „центральнымъ“ атомомъ не молекулы, а атомы молекулъ, а въ нѣкоторыхъ случаяхъ, возможно, и отдѣльные атомы.

Отмѣтимъ, наконецъ, что принимая гипотезу Іоргенсена о вліяніи удаленности атома отъ центральнаго атома на способность соединенія къ диссоціаціи—какъ слѣдствіе ослабленія связей по мѣрѣ удаленія ихъ отъ центральнаго атома, мы находимъ еще одну причину диссоціаціи соединенія. Слѣдуетъ указать также, что легкая тавтомеризація, — какъ результатъ допущенія осцилляціи связей,—есть одно изъ слѣдствій для соединеній, построенныхъ при помощи нашихъ связей.

Благодаря введенію понятія о величинѣ связей нетрудно видѣть, что всѣ свойства соединеній, построенныхъ при помощи полярныхъ связей, вообще говоря, представляютъ собою рядъ переходовъ въ связи съ періодической системой.

Мы упомянули уже о вѣроятной стабильности тетра- и гексациклов. На этомъ, однако, слѣдуетъ остановиться дольше. Гипотеза о роли гексацикловъ (а также пентацикловъ) была высказана для комплексовъ Л. А. Чугаевымъ. Можно думать, однако, что тетрациклы также играютъ извѣстную роль въ этихъ соединеніяхъ. Если предположить, что циклы, какъ подвижныя формы, могущія измѣняться въ плоскости, сохраняя то же количество вершинъ, имѣютъ мѣсто при жидкомъ аггрегатномъ состояніи вещества, и что съ затвердѣваніемъ тѣла они переходятъ въ болѣе устойчивыя формы трехъ измѣреній, то 6 — и 4 — звенные циклы должны быть нами предпочтены изъ другихъ четныхъ комбинацій, ибо они легко фиксируются въ октаэдры и тетраэдры. На фиг. 3 изображены квадратъ и шестиугольникъ; если ихъ перегнуть по пунктирнымъ линіямъ, загнувъ въ шестиугольникѣ одинъ сегментъ внизъ, а другой вверхъ, мы получимъ тетраэдръ и октаэдръ; для 5 звенныхъ цикловъ возможно примѣнить теорію натяженія сродствъ [1]). Слѣдуетъ замѣтить, что 4 и 6 звенные циклы наиболѣе просты статически (атомы ихъ находятся въ устойчивомъ равновѣсіи), а такъ какъ ходъ реакціи опредѣляется вообще образованіемъ стабильныхъ формъ, то именно эти формы должны быть весьма распространены среди твердыхъ стабильныхъ комплексовъ. Кстати сказать, они выполняютъ пространство согласно кристаллохимическому закону Е. Федорова.—Такимъ допущеніемъ мы дѣлаемъ естественный переходъ

---

[1]) Интересно, что пентациклы нѣкоторыхъ комплексовъ являются очень устойчивыми; обычно комплексы такого типа — органометаллическіе. Возможно, что выдающаяся стабильность ихъ обусловлена именно парами связанныхъ другъ съ другомъ углеродовъ.

отъ стереоформы Вернера къ цикламъ, столь нужный для выясненія структуры комплексовъ.

Повторимъ вкратцѣ всѣ наши допущенія.

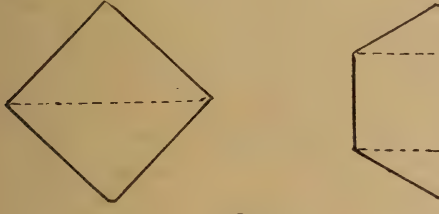
1) Ординарныя сродства состоятъ въ сущности изъ 2 полярныхъ сродствъ [1]).

2) Величина полярныхъ сродствъ атома неодинакова.

3) Связи обладаютъ большей или меньшей способностью къ осцилляціи.

4) 4—и 6—звенные циклы связаны съ стереоформами и слѣд. съ координаціонными числами Вернера.

5) Реакціи вообще идутъ въ сторону образованія болѣе стабильныхъ формъ при данныхъ условіяхъ (въ связи съ избирательностью химическаго сродства).



Фиг. 3.

Остальныя положенія—выводы изъ этихъ допущеній. Первая посылка можетъ быть и чисто формальна, если исключить понятіе о полярныхъ сродствахъ. 2 и 3 посылки служатъ лишь для объясненія явленій, несвязанныхъ съ комплексами непосредственно и теоріей Вернера необъясняемыхъ. Посылка 4—распространенная посылка Вернера о координаціонномъ числѣ.

Строеніе главнѣйшихъ типовъ комплексовъ. Въ строеніи этихъ соединеній играютъ огромную роль молекулы воды, амміака и NO'_2. Приступая къ выясненію структуры комплексовъ, мы должны опредѣлить, въ какихъ структурныхъ формахъ вступаютъ въ реакціи эти радикалы. Назовемъ эти формы активными формами.

Очевидно для воды возможны двѣ формы:

---

[1]) Раздвоеніе ихъ вызывается, вообще говоря, химическими и физическими агентами, и хотя теоретически оно можетъ идти очень далеко, но свойства центральнаго атома вообще должны ограничивать раздвоеніе въ большей или меньшей степени; здѣсь — поле для работы. Съ другой стороны, стереоформа соединенія предрѣшаетъ также предѣлъ раздвоенію связей (ср. ниже строеніе K_2PtCl_6).

```
             H
            /
H ------ O          и          H<  R  >H
        / \                        O
                                  / \
      α                            β
```

Здѣсь сплошной чертой обозначено ординарное сродство въ схемѣ α). Активная форма β) можетъ имѣть R или въ видѣ аніона, или въ видѣ аніона связаннаго съ еще одной молекулой воды въ 6-звенный циклъ. Форма

```
H------H
   \ /
    O
   / \
```

если вообще существуетъ [1]), то лишь въ видѣ аніона, если имѣть въ виду правило о строеніи цикловъ, высказанное выше.

Вполнѣ аналогично строеніе активнаго амміака

```
   H   H                        R
    \ /                     H<     >H
H ----- N          и            N ——— H
   /     \                     / \
```

Здѣсь, конечно, азотъ всегда остается трехзначнымъ [2]). Пользуясь случаемъ, выяснимъ строеніе хлористаго аммонія. Вернеръ даетъ ему формулу [3]):

$$\left[\begin{matrix} H & & H \\ & N & \\ H & & H \end{matrix}\right] Cl = H_3N \cdots HCl$$

Согласно нашей гипотезѣ строеніе его должно быть

```
H       H
  \   /   \
   N<       >Cl ,
  /   \   /
H       H
```

а въ распространенномъ видѣ

---

[1]) Стабильность ея крайне мала въ виду связи между двумя очень малы по величинѣ зарядами.

[2]) Допущеніе азота трехзначнымъ въ дериватахъ NH_3 упрощаетъ рѣшен многихъ вопросовъ и, измѣняя всю химію азота, тѣмъ не менѣе вполнѣ ест ственно. Значности азота я имѣю въ виду посвятить специальную статью.

[3]) N. Ansch, 252.

$$\begin{array}{c} \quad - \;++ \\ H\diagdown \quad + \quad H \quad -- \\ \;\; N \;\; \langle \quad \rangle Cl \\ H\diagup \; -- \quad H \;\; + \\ \quad ++ \; - \end{array}$$

формула эта объясняетъ свойства NH_4Cl, а дериватъ ея тетраметиламмоній-хлоридъ

$$\begin{array}{c} \qquad H_3 \\ -- \;++ \\ H_3C\diagdown \quad + \quad C \quad -- \\ \;\; N \;\; \langle \quad \rangle Cl \\ H_3C\diagup \; -- \quad C \;\; + \\ \quad ++ \; - \\ \qquad H_3 \end{array},$$

особенно, если мы допустимъ въ растворѣ гексациклъ съ молекулой воды, что вполнѣ возможно при нашихъ допущеніяхъ:

$$\begin{array}{c} \qquad H_3 \\ -- \;++ \quad -- + \\ H_3C\diagdown \quad + \quad C \cdots\cdots Cl \quad - \\ \;\; N \;\; \langle \qquad\qquad \rangle H \\ H_3C\diagup \; -- \quad C \cdots\cdots O \;\; ++ \\ ++ \;-- \quad + \;-- \\ H_3 \qquad\qquad H \end{array},$$

легко долженъ диссоціировать, благодаря осцилляціи связей [1]). Впрочемъ, если имѣть въ виду, что составъ молекулы можетъ вліять на усиленіе реагирующаго заряда ея (см. выше), даже и безводный тетраметиламмоній хлоридъ, благодаря близости CH_3 по величинѣ полярныхъ связей къ водороду, легко долженъ диссоціировать въ присутствіи воды подобно NH_4Cl.

Строеніе радикала NO_2' представляетъ интересъ не только для теоріи комплексовъ, но и для теоріи кислородныхъ кислотъ.

Такъ какъ азотъ азотистой кислоты трехзначенъ, то строеніе азотистой кислоты должно быть

$$N \begin{matrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{matrix} H \quad \rightleftarrows \quad \begin{matrix} O \\ \vdots \\ N \end{matrix} \;\cdots\; O \cdots H$$

и, если имѣть въ виду осцилляцію сродствъ, обѣ формы іона

---

[1]) На этомъ примѣрѣ мы видимъ, какъ водородъ мѣняетъ характеръ углерода — вѣроятно въ связи съ нейтрализаціей различныхъ зарядовъ атома углерода въ разныхъ случаяхъ.

— —
O
N
O + и N
O
O + —

должны имѣть одинаковое право на существованіе. Возможно даже, что именно это существованіе обѣихъ формъ обусловливаетъ легкую іонизацію кислородныхъ кислотъ.

Всѣ эти формы, вступая въ реакцію съ комплексобразующими атомами, согласно нашему допущенію стремятся къ образованію тетра- и особенно-гексацикловъ. Обозначая центральный атомъ черезъ M, мы должны ждать въ случаѣ H_2O, NH_3 и NO_2' слѣд. іоновъ

M M M
HO OH H_2N NH_2 O O — N = O
\+ Q
H H H H N — —
O
\+\+ — \+\+ —
R R

которыхъ свободныя сродства насыщаются сродствами іоновъ противоположныхъ зарядовъ: R въ этихъ схемахъ обозначаютъ металлоидъ іонъ, а Q—металлъ іонъ. Эти кольца мы можемъ условно обозначать такъ:

$$M(H_2O)_2R \qquad M(NH_3)_2R \qquad M(NO_2)_2Q.$$

Кромѣ такихъ колецъ, въ коихъ съ центральнымъ атомомъ соединены одноименные радикалы, въ комплексахъ встрѣчаются и другія комбинаціи. Наиболѣе частой формой являются циклы съ разноименными радикалами. Таковы напр. циклы:

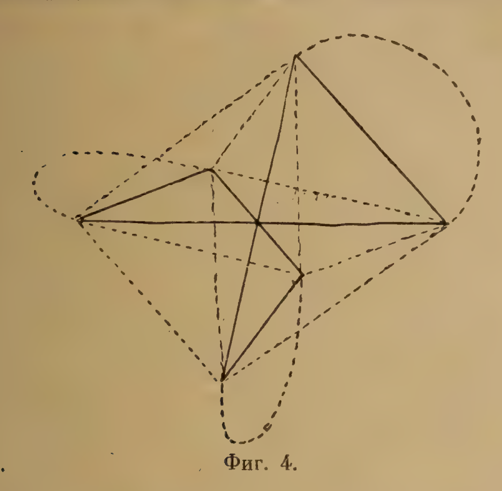
M M M
H_2N Cl H_2N O — N = O H_2N O
H H H N
O

Циклы этого порядка мы обозначаемъ такъ

$$M(NH_3 . Cl) \qquad M(NH_3 . O . NO) \qquad M(NH_3 . NO_2)$$

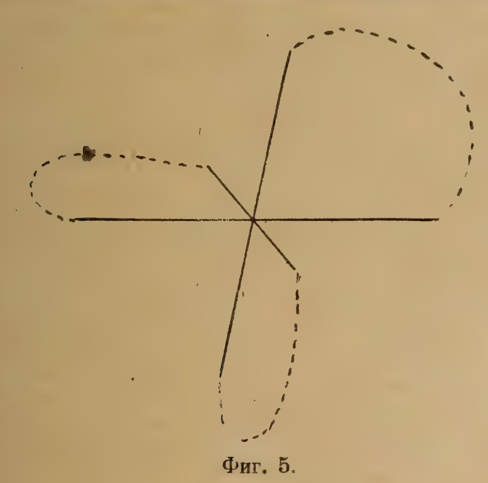
Въ силу количественныхъ отношеній атомы въ нихъ трудно диссоціируютъ безъ разрушенія молекулы.

Ближайшіе къ центральному атому радикалы образуютъ „внутреннюю“ сферу и количество ихъ опредѣляется возможной простой стереоформой при данномъ количествѣ сродствъ цен-



Фиг. 4.

тральнаго атома. Наиболѣе часто встрѣчающаяся стереоформа-октаэдръ, соотвѣтствующая координаціонному числу 6. Фиг. 4 и 5 изображаютъ направленіе связей въ октаэдрѣ (почти идентич-



Фиг. 5.

ное съ направленіемъ связей въ бензольномъ октаэдрѣ Дж. Томсена [1]) и схему этого октаэдра въ разверткѣ на плоскость.

Условившись въ символахъ наиболѣе часто встрѣчающихся

---

[1]) Ber. **19**, 2944 *(1886)*.

комбинацій, мы можемъ перейти къ переработкѣ матеріала—изображенію схемъ комплексовъ по Вернеру въ рамкахъ нашей гипотезы. Однако, необходимо условиться о порядкѣ изложенія. Урбенъ и Сенешаль [1]) раздѣляютъ комплексы на совершенные, несовершенные и двойныя соли на основаніи отношенія ихъ къ электролитической диссоціаціи. Такое раздѣленіе, характеризуя до извѣстной степени положеніе вещей, можетъ играть роль лишь весьма предварительной классификаціи. Вводя наше понятіе о полярныхъ сродствахъ, связанныхъ съ періодическимъ закономъ, мы естественно должны придерживаться этого послѣдняго. Но рамки предварительнаго сообщенія не позволяютъ намъ произвести классификацію всѣхъ двойныхъ соединеній и поэтому мы должны избрать другой путь — изложенія строенія комплексовъ отдѣльныхъ элементовъ, поставивъ ихъ въ связь съ тѣми степенями окисленія центральныхъ атомовъ, отъ которыхъ ихъ проще всего произвести, имѣя въ виду, что *валентность элемента можетъ повысить здѣсь лишь окисленіе* [2]). Начнемъ съ кобальта и будемъ разсматривать простѣйшія соединенія.

Производныя закиси кобальта.

Безводная соль хлористоводородной кислоты $CoCl_2$

$$Cl - Co - Cl$$

синяго цвѣта; если молекула удвоена, то

$$Cl - Co\begin{matrix} \diagup Cl \diagdown \\ \\ \diagdown Cl \diagup \end{matrix}Co - Cl.$$

Отъ мономолекулярной соли производятся гидраты.

Гидраты $CoCl_2$.

$$\left.\begin{matrix} \alpha. \quad Cl - Co\begin{matrix} \diagup Cl \diagdown \\ \\ \diagdown OH \diagup \end{matrix}H \\ \\ \beta. \quad \left(H\begin{matrix} \diagup Cl \diagdown \\ \\ \diagdown Cl \diagup \end{matrix}Co - O - H\right) \end{matrix}\right\} CoCl_2 . H_2O.$$ Блѣднофіолетоваго цвѣта.

---

[1]) Intr. á la Ch. des compl.

[2]) Вообще можно думать, что измѣненіе значности обусловливается лишь процессами возстановленія, окисленія и пирогенетическими.

Изъ двухъ возможныхъ формъ этого гидрата α и β слѣдуетъ предпочесть первую, такъ какъ она объясняетъ удаленіе воды при сушкѣ; съ другой стороны тавтомеръ β долженъ дать съ щелочью соль $Co\,Cl\,(OH)\,.\,Me\,Cl$, т. е.

$$Me\langle\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\rangle Co - OH\ ,$$

которой не существуетъ.

Вопросъ о строеніи остальныхъ гидратовъ долженъ быть рѣшенъ на основаніи цвѣтности ихъ.

Имѣются гидраты $Co\,Cl_2\,.\,2H_2O$ и $Co\,Cl_2\,.\,6H_2O$; первый фіолетоваго, второй розоваго цвѣта.

Какъ извѣстно изъ существующей литературы, собранной у Муассана [1]), синятъ соль кобальта слѣдующіе факторы: 1) нагрѣвъ въ отсутствіи воды, 2) HCl и нѣкоторыя соли легкихъ металловъ, 3) спиртъ и ацетонъ; при этомъ безводный $Co\,Cl_2$ и основная соль, содержащая Cl, синяго цвѣта. Ведутъ къ порозовѣнію соли — 1) избытокъ воды, 2) охлажденіе, 3) соли тяжелыхъ металловъ. $Co\,Cl_2\,.\,6H_2O$ и $Co\,(OH)_2$ розоваго цвѣта. Если не принять вмѣстѣ съ Муассаномъ, что причины посинѣнія въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ разныя, а искать общую причину, то это не можетъ быть ангидризація (въ водномъ растворѣ ея не бываетъ; соли $Zn\,Cl_2$ и $Sn\,Cl_2$ не синятъ $Co\,Cl_2$), ни повышеніе температуры (горячій водный растворъ $Co\,Cl_2$ розовый), ни образованіе двойныхъ солей (ибо $Co\,Cl_2$—синій). В. Оствальдъ думаетъ, что здѣсь имѣетъ мѣсто образованіе недиссоціированной (при нагрѣвѣ) соли, которой менѣе водныя стадіи синія. Д. И. Менделѣевъ [2]) полагаетъ что розовый цвѣтъ обусловленъ молекулой, содержащей $Co\,Cl_2$, а синій—$Co\,(OH)\,Cl$. Послѣднему взгляду противорѣчитъ синій цвѣтъ безводнаго $Co\,Cl_2$. Съ нашей точки зрѣнія ближе всего къ истинѣ взглядъ В. Оствальда: въ образованіи синихъ соединеній играетъ роль радикалъ $Co\,Cl^{\cdot}$, въ образованіи розовыхъ—вполнѣ диссоціированный іонъ $Co^{\cdot\cdot}$; но такъ какъ и твердая соль $Co\,Cl_2\,.\,6H_2O$ имѣетъ розовый цвѣтъ, а диссоціація въ ней не имѣетъ мѣста, то, слѣдовательно, атомы хлора въ ней просто не соединены непосредственно съ кобальтомъ. Особенно рѣзко подчеркиваетъ справедливость этого взгляда цвѣта основ-

---

[1]) Moissan, Tr. Ch. Min. IV, 167 — 169.

[2]) Осн. хим., 8 изд., 754.

ного и нормальнаго гидрата закиси кобальта, гдѣ диссоціація, вообще говоря, не имѣетъ мѣста. Соли $Zn\,Cl_2$ и $Sn\,Cl_2$, могущія сами давать комплексы, координируютъ и хлоръ $Co\,Cl_2$ въ наиболѣе удаленное отъ Co положеніе, давая розовые комплексы. Исходя изъ такихъ соображеній, мы должны приписать соли $Co\,Cl_2 . 6H_2O$ строеніе

```
      ,H.       ,H ----- OH.          ,OH ----- H.       ,H.
Cl<       >O<                 >Co<                  >O<       >Cl
      `H´       `H ----- OH´          `OH ----- H´       `H´
```

а бигидратъ изобразится схемами

```
            ,OH ----- H.                  ,Cl.         ,Cl.
Cl — Co<                 >Cl    ⇆    H<        >Co<         >H;
            `OH ----- H´                  `OH´         `OH´
                 α                                β
```

формы эти тавтомерны; въ твердомъ видѣ вѣроятнѣе первая форма, содержащая радикалъ Co Cl съ ординарной связью и шестизвенный циклъ. Что касается схемы

```
     ,Cl.              ,H.
H<        >Co — O<          >O — H ,
     `Cl´              `H´
```

то она мало вѣроятна по тѣмъ же причинамъ, какъ и аналогичная β схема моногидрата.

Замѣтимъ, что цвѣтъ гидратовъ $Co\,Cl_2$, построенныхъ по нашимъ схемамъ, возможно объяснить и съ точки зрѣнія осцилляціонной теоріи.

Гексагидратъ $Co\,Cl_2 . 6H_2O$ по Вернеру строится такъ [1]): $[Co(H_2O)_6]Cl_2$. При этомъ координаціонное число внѣ связи съ степенью окисленія кабальта; съ другой стороны теорія Вернера не связываетъ этотъ гидратъ съ другими гидратами.

Амміакаты закисныхъ солей кобальта. Имѣются 4 и 6—амміакаты, оба розоваго цвѣта и 2-амміакатъ. Ихъ структура, по аналогіи съ гидратами должна быть

```
     ,H.        ,H ---- NH2.          ,NH2 --- H.         ,H.
C<        >NH<                 >Co<                 >NH<       >Cl     и
     `H´        `H ---- NH2´          `NH2 --- H´         `H´
```

$CoCl_2 . 6NH_3$

---

1) N. Ansch., 202.

```
   ,H-----NH₂,          ,NH₂-----H,
Cl<                >Co<              >Cl
   `H-----NH₂´          `NH₂-----H´
```

$CoCl_2 . 4NH_3$.

Эти соединенія переходятъ легко одно въ другое, что вполнѣ объясняется нашими схемами. Между тѣмъ теорія Вернера не въ состояніи объяснить перехода одного координаціоннаго числа въ другое при его терминахъ гексамминъ — и тетраммин-кобальто-солей [1].—Замѣтимъ, что тетрагидратъ $Co\,Cl_2$ вѣроятно существуетъ при 60° („опаловые" кристаллы Вырубова).—2-амміакатъ аналогъ 2-гидрата.

Алкоголяты закисныхъ солей кобальта. Въ то время какъ вода и ея аналогъ амміакъ ведутъ къ диссоціаціи хлористаго кобальта, спиртъ не раздѣляетъ Cl и Co. Получаются синія соединенія кристалл-алкоголяты, очень лабильные (не выдѣленные до сихъ поръ въ случаѣ этиловаго спирта); аналоги ихъ извѣстны для другихъ металловъ, напр. магнія [2]. О строеніи тригликоль-кобальтохлорида см. ниже.

Двойныя соли съ $NH_4\,Cl$.

Извѣстны	$Co\,Cl_2 \,.\, NH_4\,Cl$ — синяго цвѣта.	(1)
	$Co\,Cl_2 \,.\, NH_4\,Cl \,.\, 6H_2O$—розоваго цвѣта.	(2)
	$Co\,Cl_2 \,.\, 3NH_4\,Cl$ — синяго цвѣта.	(3)
	$Co\,Cl_2 \,.\, 3NH_4\,Cl \,.\, H_2O$ — лиловаго цвѣта.	(4)

Послѣднія двѣ соли получены мною при дѣйствіи избытка NH_4Cl на растворъ $CoCl_2$ въ спиртѣ; безводная форма на воздухѣ легко переходитъ въ водную. Имѣя въ виду вышесказанное, мы должны этимъ соединеніемъ приписать слѣдующія схемы:

```
            ,Cl,
Cl — Co<          >H
            `NH´           (1)
          ,´    `,
        H<        >H
          `Cl´
```

```
                                                          Cl
                                                        ,´  `,
                                                       H      H
                                                        `,  ,´
   ,H,       ,H-----OH,      ,OH-----H,       ,H-----NH,
Cl<    >O<              >Co<              >O<            >H     (2)
   `H´       `H-----OH´      `OH-----H´       `H----- Cl´
```

[1]) l. c., 201.

[2]) l. c., 209.

```
      H         H ····· Cl          Cl
Cl<       >NH<              >Co<         >H
      H         H ····· NH          NH
                      /    \      /    \
                     H      H    H      H
                      \    /      \    /
                        Cl          Cl
```
(3)

```
      H         H ····· Cl          OH ····· H
Cl<       >NH<              >Co<               >Cl
      H         H ····· NH          NH ····· H
                      /    \      /    \
                     H      H    H      H
                      \    /      \    /
                        Cl          Cl
```
(4)

Формулы этихъ четырехъ солей стоятъ въ полномъ соотвѣтствіи съ структурой гидратовъ и амміакатовъ, съ положеніемъ Оствальда о цвѣтѣ іоновъ, съ формулой безводнаго (обычнаго) NH_4Cl, о коей мы уже говорили и, наконецъ, объясняютъ лабильность и стабильность каждой изъ формъ: гексациклы здѣсь устойчивѣе тетрацикловъ, по крайней мѣрѣ вблизи отъ центральнаго атома.

Замѣтимъ, что по типу всѣхъ этихъ соединеній возможно конструировать цѣлый рядъ гидратовъ, амміакатовъ и двойныхъ солей галоидидовъ двузначныхъ металловъ—$Fe^{\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$ и другихъ. Необходимо указать, что кромѣ разобранныхъ гидратовъ 1, 2, 4, 6 имѣются 3 и 5—гидраты, а также 8 и 9 гидраты — въ случаѣ отдѣльныхъ элементовъ. Не трудно убѣдиться, что всѣ эти гидраты легко строются и что въ нѣкоторыхъ случаяхъ возможно ждать изомеровъ; такъ $CaCl_2 . 4H_2O$ существуетъ въ видѣ двухъ изомеровъ, которымъ можно придать формулы:

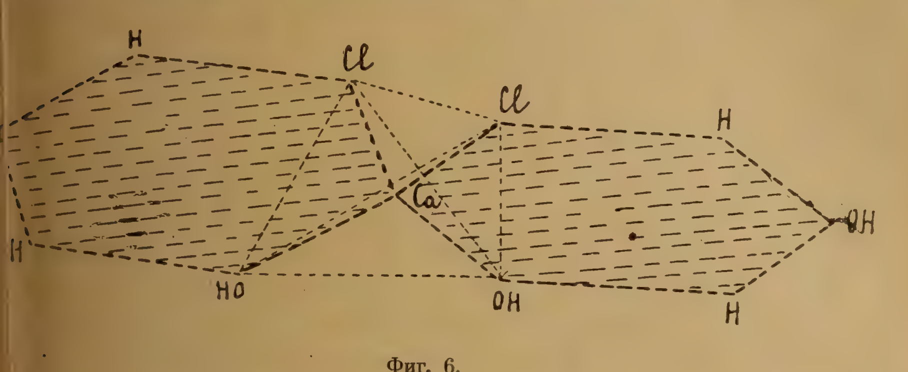
```
     H ····· Cl       Cl ····· H               H ···· OH       OH ···· H
HO<            >Ca<             >OH  и  Cl<             >Ca<             >Cl ,
     H ····· OH       OH ····· H               H ···· OH       OH ···· H
```

при чемъ слѣдуетъ ждать и третьяго изомера

```
     H ····· Cl       OH ····· H
OH<            >Ca<             >Cl
     H ····· OH       OH ····· H
```

Здѣсь открывается обширное поле для изслѣдованій—особенно въ области опредѣленія устойчивыхъ формъ въ зависимости отъ

центральнаго \атома. Кстати, для наглядности приводимъ здѣсь перспективную схему строенія перваго изомера въ пространствѣ трехъ измѣреній, какъ примѣръ тетраэдрическаго скелета; для наглядности гексациклы не переведены въ октаэдры (фиг. 6). Всѣ эти соединенія стоятъ въ прямой связи другъ съ другомъ и лишь немногія изъ нихъ объясняются теоріей Вернера.



Фиг. 6.

Разсмотримъ теперь нѣсколько другихъ соединеній — именно ціаниды и карбонилиды, производимые отъ закиси кобальта. Активная форма CO должна быть

```
  C ---- O
 /        \
```

Ціанидъ двузначнаго кобальта. Это соединеніе Вернеромъ обозначается какъ [Co (CN)$_6$] K_4. Происхожденіе его отъ соли закиси несомнѣнно. Строеніе его возможно таково

```
              K             K
              |             |
          N ≡ C             C ≡ N
         /     \           /     \
N ≡ C <           > Co <           > C ≡ N
         \     /           \     /
          N ≡ C             C ≡ N
              |             |
              K             K
```

Вполнѣ аналогичны и комплексы, соотвѣтствующіе другимъ еталламъ, напр. столь важная желтая синильная соль $K_4Fe(C)_6$.

Очевидно, соотвѣтственныя соли Cd, Mn и т. п. должны имѣть о же строеніе. Простота строенія этихъ солей при нашемъ освѣценіи несомнѣнна; свойства ихъ также вполнѣ объясняются нашей хемой.

Карбонилидъ (карбонилъ) *кобальта* интересенъ особенно тѣмъ, что при строенiи его приходится допустить соединенiе полярными средствами двухъ одинаковыхъ атомовъ; однако, такъ какъ эти атомы углеродные, то такая необходимость лишь подтверждаетъ нашу теорiю (см. выше):

```
C ····· O.           .O ····· C
:          `.      .´          :
:            >Co<              :  ;
:          .´      `.          :
C ····· O´           `O ····· C
```

аналогично строится карбонилъ никкеля.

Наконецъ, отмѣтимъ тѣ комплексы закиси кобальта, которые образовались благодаря дѣйствiю радикаловъ съ двумя группами, которыми достигается по предположенiю Вернера стабилизацiя комплекса. Особенно важнымъ для строенiя *кобальтосолей* является выясненiе строенiя тригликолькобальтохлорида и несуществующаго (имѣются лишь аналоги-производные никкеля) триэтилендiаминкобальто - хлорида. Присутствiе трехъ группъ гликоля и этилендiамина съ перваго взгляда сильно говоритъ за координацiонное число 6 для этихъ соединенiй. Можно видѣть, однако, что и наша теорiя безъ труда объясняетъ эти соединенiя, производя ихъ отъ закиси кобальта, чего Вернеръ не дѣлаетъ.

Тригликолькобальтохлоридъ-дигидратъ (розовый) [1].

```
                     H                            H
                     O                            O
                   ´   `                        ´   `
OH — CH2 — CH2´          `CH2 — CH2´              `CH2 — CH2 — OH
               `.       .´          `.          .´
          H ······ O´                  `O ······ H
        ´            `.              .´            `
     Cl                  Co                          Cl
        `                .´          `.            ´
          H ···· OH ´                   ` OH ····· H´
```

Отщепленiемъ воды безъ труда получается безводное соединенiе синяго цвѣта, что вполнѣ соотвѣтствуетъ развитому выше взгляду.

Подставляя вмѣсто кислорода въ безводномъ соединенiи группу NH мы получимъ триэтилендiаминъ комплексъ, а отъ него произведемъ дигидратъ тѣмъ же путемъ, какъ и въ предыдущемъ

---

[1]) N. Ansch., 313.

соединеніи. Замѣтимъ, что наши схемы ничуть не противорѣчатъ теоріи; преимущество же ихъ—связь ихъ съ закисными формами металловъ.

Всѣ однозначныя кислородныя кислоты входятъ своими іонами въ приведенные циклы вмѣсто хлора, реагируя кислородомъ. Такъ NO'_3,ClO'_3 и ClO_4 реагируютъ формами

$$O_2N - O\langle \quad , \quad O_2Cl - O\langle \quad \text{и} \quad O_3Cl - O\langle$$

Что касается двузначныхъ кислотъ, то для нихъ пока мало данныхъ. Однако, необходимо разсмотрѣть строеніе H_2SO_4.

Строеніе H_2SO_4 и солей однозначныхъ металловъ. Мы видѣли уже, что въ кислородныхъ кислотахъ водородъ можетъ быть связанъ или съ однимъ или съ двумя кислородами, образуя тавтомеры. Вполнѣ естественно, что при опредѣленныхъ условіяхъ эти тавтомеры могутъ являться изомерами. Очевидно для H_2SO_4 мыслимы слѣд. формы:

$$H\langle{}^{O}_{O}\rangle S \langle{}^{O}_{O}\rangle H \quad (\alpha) \qquad {}^{H-O}_{O}\rangle S \langle{}^{O}_{O}\rangle H \quad (\beta) \qquad {}^{H-O}_{O}\rangle S \langle{}^{O-H}_{O} \quad (\delta)$$

$$O = S \langle{}^{O \cdots H}_{-\,O\langle}_{O \cdots H} \quad (\gamma)$$

Если мы не имѣемъ изомеровъ сѣрной кислоты до сихъ поръ, то, наоборотъ, сѣрнокислый натръ какъ разъ имѣетъ 4 изомера по Вырубову; можно думать, однако, что α-форма Na_2SO_4 не существуетъ въ безводномъ состояніи; безводной соли получающейся выше $32^1/_2°$ и соли, кристаллизующейся около 180°, соотвѣтствуютъ тавтомеры или изомеры β и γ. Изъ расплавленнаго Na_2SO_4 выдѣляется, вѣроятно, форма δ. Что касается формы, существующей лишь выше 500°, то при такихъ высокихъ температурахъ возможны уже реакціи, подготовляющія Na_2SO_4 къ разложенію и мѣняющія структуру достаточно глубоко. Отъ формы α и β— легко производятся дека и гептагидраты, построенные исключительно гексациклами:

10 — гидратъ.

7 — гидратъ.

Это интересное совпаденіе слѣдствій теоріи съ фактами можетъ служить однимъ изъ аргументовъ за справедливость гипотезы. Съ другой стороны, возможность изомеровъ значительно усложняетъ построеніе схемъ для другихъ солей.

Во всякомъ случаѣ строеніе соли $CoSO_4$ можетъ быть уложено также въ 4 схемы. Строеніе это можно изобразить схемой Co ⋮⋮⋮ (SO_4), не вникая въ порядокъ присоединенія металла на кислородъ. Очень важно, что безводный $CoSO_4$ розоваго цвѣта, что подтверждаетъ нашъ взглядъ на строеніе галоидовъ кобальта.

Пользуясь пріобрѣтенными свѣдѣніями, мы можемъ приступить къ уясненію конституціи „совершенныхъ“ комплексовъ кобальта.

Комплексы трехзначныхъ катіоновъ.

Гидратовъ солей окиси кобальта не существуетъ, равно какъ и безводныхъ солей. Повидимому они слишкомъ лабильны. Однако имѣются ихъ аналоги—именно соли окиси хрома — трактуемые Урбэномъ и Сенешалемъ [1]), какъ „несовершенные“ комплексы.

Изомеры гидратизированнаго хлорнаго хрома. Самой обычной солью, наиболѣе стабильной, является гексагидратъ. Онъ имѣется въ двухъ изомерахъ, хотя теоретически долженъ былъ бы имѣть три изомера; всѣ попытки получить третій изомеръ оканчивались неудачей. Наша теорія даетъ имъ слѣд. формулы:

---

[1]) Intr. a Ch. Compl., 1913.

$$Cl(H_2O)_2 \cdots Cr \begin{cases} (H_2O)_2Cl \\ (H_2O)_2Cl \end{cases}$$

Фіолетовая соль.

и

$$Cl(H_2O)_2 \cdots Cr \; (\text{Cl}\cdots\text{H}\cdots\text{OH}\cdots\text{H}\cdots\text{OH}; \; \text{Cl}\cdots\text{H}\cdots\text{OH}\cdots\text{H}\cdots\text{OH})$$

Зеленая соль.

Всѣ изслѣдователи принимаютъ существованіе гидрата промежуточнаго между ними. Лабильность его, вѣроятно, имѣетъ причину въ структурѣ атома хрома. Тетрагидратъ (желтозеленаго цвѣта) имѣетъ лишь два атома, связанныхъ съ хромомъ, и получается при нагрѣвѣ твердой фіолетовой соли. Его строеніе, очевидно, придется принять съ тетрациклами. Однако, гораздо интереснѣе строеніе фіолетовыхъ окто- и эннеа- и зеленаго декагидрата, связанныхъ съ гексагидратами (эннеагидратъ отъ Fl_3Cr).

$$Cl(H_2O)_2 \cdots Cr \; (\text{OH}\cdots\text{H}\cdots\text{Cl}; \; \text{OH}\cdots\text{H}\cdots\text{Cl})$$

$CrCl_3 . 4H_2O$

$$Fl \langle {}^{H}_{H} \rangle H_2O \cdots Cr \begin{cases} (H_2O)_2 \cdots O \langle {}^{H}_{H} \rangle Fl \\ (H_2O)_2 \cdots O \langle {}^{H}_{H} \rangle Fl \end{cases}$$

9 — гидратъ.

$$Cl(H_2O)_2 \cdots Cr \begin{cases} [(H_2O)_2Cl] \cdots (H_2O)_2 \\ [(H_2O)_2Cl] \cdots (H_2O)_2 \end{cases}$$

10 — гидратъ.

Въ 10 гидратѣ радикалъ $\cdots[(H_2O)_2Cl]\cdots(H_2O)_2$ представляется въ видѣ

$$\begin{array}{c} OH\cdots H \quad H\cdots OH \\ \langle \qquad >O< \qquad >H \\ Cl\cdots H \quad H\cdots OH \end{array}$$

Вѣроятно и на образованіи этихъ гидратовъ отражается строеніе атома хрома. Во всякомъ случаѣ наши схемы объясняютъ факты.

Переходимъ теперь къ „настоящимъ“ комплексамъ—кобальтиамміакатамъ, которые строятся впрочемъ аналогично гидратамъ хлорнаго хрома.

Кобальтиаммины. Типичными комплексами являются амміачныя производныя окиси кобальта:

$$Cl(NH_3)_2 \cdots Co \begin{array}{l} (NH_3)_2Cl \\ (NH_3)_2Cl \end{array}$$

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$ = лутео-гексаммино-соль; точный аналогъ фіолетоваго 6-гидрата хлорнаго хрома.

$$H \begin{array}{c} NH_2 \\ Cl \end{array} Co \begin{array}{l} (NH_3)_2Cl \\ (NH_3)_2Cl \end{array}$$

$\left[Co \begin{array}{c} (NH_3)_5 \\ Cl \end{array}\right]Cl_2$ = соль пурпурео = Cl - пентаммино-соль.

Пространственная транскрипція первой соли приводится (фиг. 7).

$$\begin{array}{c} H \\ NH_2 \quad Cl \\ Cl(NH_3)_2 \cdots Co \\ Cl \quad NH_2 \\ H \end{array}$$

$\left[Co \begin{array}{c} (NH_3)_4 \\ Cl_2 \end{array}\right]Cl$ = соль празео = дихлоротетраммино-соль.

$$\begin{array}{c} H \\ NH_2 \quad Cl \\ Cl \begin{array}{c} NH_2 \\ H \end{array} Co \\ Cl \quad NH_2 \\ H \end{array}$$

$\left[Co \begin{array}{c} (NH_3)_3 \\ Cl_3 \end{array}\right]$ тріаммино-соль.

$$\begin{array}{c} H \\ NH_2 \quad Cl \\ K \begin{array}{c} Cl \\ Cl \end{array} Co \\ Cl \quad NH_2 \\ H \end{array}$$

Діаммино-соль-

$\left[Co \begin{array}{c} Cl_4 \\ (NH_3)_2 \end{array}\right]K$

$$\begin{array}{c} K \\ Cl \quad Cl \\ K \begin{array}{c} Cl \\ Cl \end{array} Co \\ Cl \quad NH_2 \\ H \end{array}$$

Моноаммино-соль

$\left[Co \begin{array}{c} Cl_5 \\ NH_3 \end{array}\right]K_2$

Послѣдняя соль до сихъ поръ не получена. Вѣроятно легче другихъ получить пентанитритъ. Соль $[CoCl_6]K_3$ также не получена, но соотвѣтствующій ей гексанитритъ имѣется:

Фиг. 7.

Объ активныхъ группахъ нитрито—мы говорили уже выше почему строеніе колецъ вполнѣ понятно.

Отъ этихъ основныхъ типовъ безъ труда производятся (а часто и получаются) и другія производныя.

Вообще наиболѣе удаленные отъ центра іонизирующіеся атомы легко замѣщаются, какъ одно—такъ и многовалентными іонами.

Поливалентные іоны при этомъ даютъ соединенія съ кристаллизаціонной водой, которая, очевидно, присоединяется къ центральному атому аніона; моновалентные іоны не вводятъ воды, что вполнѣ понятно, благодаря использованію сродствъ; однако, замѣна амміака другими радикалами въ ядрѣ ведетъ нерѣдко къ кристаллизаціи съ водой, что нужно отнести на счетъ этихъ радикаловъ.

Отъ гексамминовъ производится этилендіаминъ-и гидроксиламинъ-дериваты. Въ этихъ послѣднихъ гидроксиламинъ является полнымъ аналогомъ амміака, имѣя активную форму

```
        H
        |
H ···· N — OH.
 /        \
```

Что касается этилендіаминъ-дериватовъ, то трехзамѣщенному производному и его гексагидрату слѣдуетъ приписать слѣд. формулы, объясняющія ихъ свойства въ связи съ нашей теоріей.

```
           CH₂ — CH₂
Cl ··· H    |      |    H ··· Cl
:       \   |      |   /       :
H         NH        NH         H
  \          \    /          /
   NH ······   Co  ······ NH
  /          /    \          \
CH₂        NH      NH        CH₂
  \       /  :      :  \     /
   CH₂       :      :    CH₂
             H      H
              \    /
                Cl
          [Co En₃]Cl₃
```

Для 6-гидрата кольцо

```
      |
     NH ···· H
    /          \
Co<              >Cl
    \          /
     NH ···· H
      |
```

слѣдуетъ замѣнить радикаломъ

```
      |
     NH ···· H       H ····· Cl
    /          \    /          \
Co<              >O<             >H
    \          /    \          /
     NH ···· H       H ····· OH
      |
```

Такое строеніе подтверждается и тѣмъ, что, въ то время какъ діамминъ-дериватъ имѣетъ составъ

$$\left[Co \begin{matrix} En_2 \\ (NH_3)_2 \end{matrix}\right] Cl_3 ,$$

діизоціанодериватъ имѣетъ лишь одинъ іонизирующійся хлоръ

$$\left[Co \begin{matrix} En_2 \\ (NC)_2 \end{matrix}\right] Cl ,$$

при чемъ свободный водородъ краевыхъ группъ NH_2 связывается съ радикаломъ NC, неимѣющимъ основного характера.

Гидро-пентаммины производятся легко отъ гексамминовъ замѣной одного амміака водой. Вполнѣ понятно, что въ нихъ сохраняется скорѣе характеръ послѣднихъ, а не пентамминовъ. Особымъ для нихъ является циклъ

$$Co\begin{matrix} \diagup NH_2 \cdots H \diagdown \\ \\ \diagdown OH \cdots H \diagup \end{matrix} Cl,$$

а общее строеніе ихъ выражается схемой

$$ClH_3(N)_2 :::: Co \begin{matrix} \diagup (NH_3 \,.\, H_2O)Cl \\ \\ \diagdown (NH_3)_2Cl. \end{matrix}$$

Настоящіе пентаммины (серіи пурпурео). Ихъ прототипъ

$$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\ Cl\end{matrix}\right]Cl_2$$

легко образуется изъ соотвѣтствующаго гидропентаммина, указывая этимъ на лабильность водноамміачнаго кольца. При дѣйствіи на него воднаго амміака получается снова дериватъ гексамминоваго типа—основной хлоридъ съ вѣроятнымъ кольцомъ

$$Co\begin{matrix} \diagup OH \cdots H \diagdown \\ \\ \diagdown NH_2 \cdots H \diagup \end{matrix} ,$$

соотвѣтственно схемѣ

$$\left[Co\begin{matrix}H_2O\\ (NH_3)_5\end{matrix}\right]\begin{matrix}OH\\ Cl_2\end{matrix}.$$

Очевидно при этомъ NH_4OH дѣйствуетъ активной формой воды $\cdots OH \cdots H \cdots$, а не гидроксиліономъ.

Отъ пентамминовъ производятся: 1) гидроксипентаммины съ цикломъ

$$Co\begin{matrix} \diagup OH \diagdown \\ \\ \diagdown NH_2 \diagup \end{matrix} H,$$

соотвѣтственно схемѣ

$$\left[Co\begin{matrix}OH\\ (NH_3)_5\end{matrix}\right]Cl_2.$$

2) нитрозопентаммины съ цикломъ

```
         O
         ||
         N
       /   \
  Co<         >H ,
       \   /
        NH2
```

разлагаемымъ водой, 3) нитритопентаммины, въ коихъ NO_2 группа вступаетъ въ реакцію въ двухъ активныхъ видахъ, какъ указано выше, давая ксанто- и изоксанто- пентаммины съ циклами:

```
       O ===== N
     /           \
  Co<             >O
     \           /
       NH2 ··· H
```

въ стабильной соли ксанто и

```
         NO
         |
         O
       /   \
  Co<         >H
       \   /
        NH2
```

въ лабильной соли изоксанто, 4) нитратопентаммины съ вѣроятнымъ цикломъ

```
               O
               ||
       O ===== N
     /           \
  Co<             >O .
     \           /
       NH2 ··· H
```

Особый интересъ представляютъ пентаммины съ двузначнымъ аніономъ во внутренней сферѣ, потому что строеніе ихъ мало поясняется теоріей дополнительныхъ сродствъ и въ тоже время является подтвержденіемъ нашей гипотезы циклическихъ соединеній (т. е. теоріи раздвоенныхъ сродствъ).

При конструированіи соединеній типа

$$\left[Co \begin{matrix} Z'' \\ (NH_3)_5 \end{matrix}\right]Cl$$

мы исходимъ изъ такихъ соображеній. Хлоръ внѣшней сфер связываетъ два амміака; свободныхъ амміаковъ наша теорія пр центрѣ не предусматриваетъ; аніонъ двузначный долженъ быт связанъ съ центральнымъ атомомъ, имѣя въ виду соблюдені стереоформы—октаэдра. Изъ этого выводъ: изъ трехъ амміаков одинъ долженъ давать гексациклъ съ связанной съ центральным атомомъ частью Z″, а два другихъ должны замыкать свой гекса- циклъ однимъ изъ атомовъ Z″. Очевидно, въ кислородныхъ кисло-

тахъ активными атомами должны являться атомы кислорода. Отсюда мы можемъ вывести общую схему пентамминовъ съ Z″ въ ядрѣ для случая двузначныхъ кислотъ съ однимъ не кислороднымъ атомомъ:

```
                 O
               /   \
             H       R——
             :       |:   |
           H2N       O    |
               \   /      |
Cl(NH3)2 ::::   Co        |
               /   \      |
           H2N       NH2  |
             :       :    |
             H       H    |
               \   /      |
                 O—— ——
```

Въ этой схемѣ R соотвѣтствуетъ S для сульфитовъ, S=O для сульфатовъ и C—для карбонатовъ. Во всѣхъ этихъ случаяхъ циклъ, связывающій оба NH_3—содержащіе циклы,—шестизвенный. Для оксалатовъ приходится допустить семизвенный циклъ, при

чемъ R входитъ въ циклъ двумя атомами: $-\mathrm{C}-\overset{\overset{\mathrm{O}}{\|}}{\mathrm{C}}-$; слѣдуетъ замѣтить, что оксалатосоль образуется лишь при кипяченіи, въ то время какъ остальныя три—уже на холоду, такъ что быть можетъ аналогіи здѣсь искать даже не слѣдуетъ вообще.

Тетрамміны:

Дигидротетрамміны = розеотетрамміны—аналоги гексамминовъ вѣроятно съ двумя циклами $\vdots\vdots\vdots(NH_3 . H_2O)Cl$, такъ какъ циклъ $\vdots\vdots\vdots(H_2O)_2Cl$ при трехзначномъ кобальтѣ лабиленъ судя по лабильности $[Co(H_2O)_6]Cl_3$.

Моногидротетрамміны = гидропурпуреотетрамміны — аналогіи пентамминовъ. Простѣйшій получается изъ предыдущей соли при слабомъ нагрѣвѣ

```
                H···Cl                                      Cl···H
              /      /                                     /     /
           OH      H                                      /     /
           :      /                                      /     /
Cl(NH3)2 ::::  Co···NH2          →        Cl(NH3)2 ::::  Co····NH2
              /   \                                     /   \
          OH       NH2                              OH       NH2
          :        :                                :        :
          H        H                                H        H
            \    /                                    \    /
              Cl                                        Cl
```

Что касается изомера съ цикломъ :::(H$_2$.OCl), то онъ видимо крайне лабиленъ.

Пурпуреотетраммины. Они извѣстны въ двухъ „изомерныхъ“ серіяхъ—празео и віолео; однако повидимому, такъ какъ послѣдняя въ хлоридахъ, іодидахъ и т. д. кристаллизуется съ половиной моля воды [1]) — въ віолеосоли мы имѣемъ димеръ празеосоли. Послѣдней же приходится дать схему

$$Cl(NH_3)_2 :::: Co \begin{cases} (NH_3\,.\,Cl) \\ (NH_3\,.\,Cl) \end{cases}$$

Мы позволяемъ себѣ подчеркнуть, что віолеосоли димерны, вопреки мнѣнію Вернера, который не считаясь съ количествомъ кристаллизаціонной воды, предполагаетъ, что віолеосоль мономеръ, и видитъ въ віолео-и празеосоляхъ cis-trans изомерію; эта послѣдняя несомнѣнна лишь для диэтилендиамминовъ (и ихъ аналоговъ), построить которые нетрудно исходя изъ схемы

$$\left[Co \begin{matrix} Cl_2 \\ En_2 \end{matrix}\right] Cl$$

и нитрито-sc. нитросолей. Віолеосоли по ея происхожденію отъ основного димернаго комплекса возможно придать формулу:

```
                  H ··· Cl               Cl ··· H
                  :       \             /       :
           H2 H2N          H           H        NH2  H2
      H ··· N     :         \         /          :   N ····· H
H2N<              >Co ············ O ············ Co<          >NH2
      H ··· N     :                               :   Cl ··· H
           H2   (NH3Cl)                         (NH3Cl)
```

Формула эта объясняетъ легкую гидролизуемость соли и переходъ ея въ хлорогидро соль съ расщепленіемъ, а также трудную растворимость соли въ неизмѣненномъ состояніи.

Строеніе упомянутыхъ уже кроцео-и флаво динитрито- солей и динитросолей объясняется согласно Вернеру cis-trans изомеріей и двумя активными группами NO$_2$. Амміакъ даетъ съ ними кольца

```
                                    N = O
                                      |
       O ==== N                       O
Co<              >       и      Co<        >H
       NH2 ··· H                      NH2
   (нитрито).                    («нитро» 2).
```

---

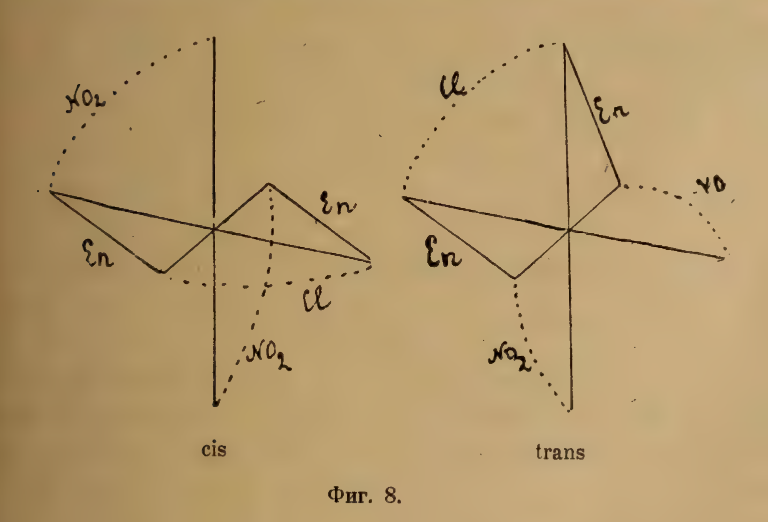
[1]) Urbain et Sénéchale, l. c., 304.

[2]) Лучше изонитрито.

Что касается соотвѣтственныхъ диэтилендіамминовъ, то ихъ слѣдуетъ объяснить такъ (напр. для нитрито солей):

```
              Cl                               O
            /    \                           /  \\
           H      H                         H     N        H ···········
           :      :                          \     \\      :           :
  CH2 — NH          NH — CH2         H2C — NH       O    NH — CH2      :
  |        \      /        |          |        \    :   /       |      :
  |          >Co<          |          |          >Co<           |      :
  |        /  : :  \       |          |        /    :   \       |      :
  CH2 — NH    : :   NH — CH2         H2C — NH       O    NH — CH2      :
      /       O O     \                    :         \\      \         :
     H       //  \\    H                   :          N      H         :
     :      N      N   :                   H           \\              :
     :     //       \\ :                   :             O             :
     O                 O                   :.............................Cl

        cis —                                    trans —
      флавосоль.                               кроцеосоль.
```

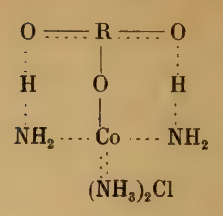
Нѣкоторое сомнѣніе въ разверткѣ представляетъ схема кроцеосоли, благодаря странной связи водородовъ черезъ хлоръ; однако, этилендіамминные циклы въ пространствѣ трехъ измѣреній соеди-



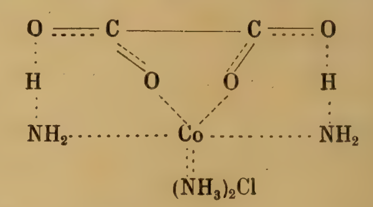
Фиг. 8.

няются при этомъ по ребру октаэдра, что видно изъ слѣд. конфигурацій (фиг. 8).

Строеніе тетрамминовъ съ двузначнымъ аніономъ во внутренней сферѣ возможно объяснить схемой:



въ этой схемѣ R замѣняется C,S и S = O. Для щавелевой кислоты соотвѣтствующая схема будетъ сложнѣе:



Такимъ образомъ, тетраммины наиболѣе интересныхъ формъ укладываются въ рамки нашей гипотезы безъ натяжекъ, при соблюденіи общаго правила о строеніи цикловъ въ комплексахъ, а щавелевая кислота даетъ 5-циклъ, частый для органометаллическихъ соединеній (ср. комплексы Чугаева).

Т р і а м м и н ы. Тріаквотріаммины-аналоги гексамминовъ, хлородіаквотріаммины-пентамминовъ, дихлороакво-тетрамминовъ; эти послѣдніе, между прочимъ, имѣются въ двухъ изомерахъ, соотвѣтственно схемамъ:

$$Cl(H_2O\,.\,NH_3) \cdots Co \begin{cases} (Cl\,.\,NH_3) \\ (Cl\,.\,NH_3) \end{cases} \qquad Cl(NH_3)_2 \cdots Co \begin{cases} (Cl\,.\,NH_3) \\ (Cl\,.\,H_2O). \end{cases}$$

Строеніе настоящихъ тріамминовъ соотвѣтствуетъ, очевидно, схемѣ

$$(Cl\,.\,NH_3)_3 \vdots\vdots\vdots\, Co$$

Д і а м м и н ы. Смѣшанные діаммины имѣютъ изомеры, предвидимые нашей теоріей; такъ

$$\left[Co \begin{matrix} Cl \\ (H_2O)_2 \\ (NH_3)_2 \end{matrix} \right] Cl$$

имѣетъ зеленый и голубой изомеры, соотвѣтственно формуламъ

$$Cl(NH_3)_2 \cdots Co \vdots\vdots\vdots (H_2O\,.\,Cl)_2 \quad \text{и} \quad Cl(H_2O\,.\,NH_3) \cdots Co \begin{cases} (H_2O\ \ Cl) \\ (NH_3\,.\,Cl) \end{cases} ;$$

третій изомеръ, видимо, лабиленъ, благодаря отмѣченной уже неспособности трехзначнаго кобальта удерживать циклъ $(H_2O)_2Cl$. Поэтому же діамминъ тріакво имѣется лишь въ одной формѣ:

$$(Cl \,.\, H_2O) \cdots Co \vdots\vdots\vdots [(NH_3 \,.\, H_2O)Cl]_2$$

Іоны тетраніонодіамминовъ носятъ уже характеръ аніоновъ, что ясно изъ схемы тетранитритодіаммина.

```
                          O ⋯ N
                        ⋰        ⟍
(NH₃ . NO₂)₂ ⋮⋮ Co               >O
                        ⋱        ⋰
                          O ⋯ K
                          |
                          NO
```

Моноаммины. Смѣшанные моноаммины неизвѣстны; вѣроятно многоводные и не существуютъ. Однако, до сихъ поръ не найдено и пентанитрита, соотвѣтствующаго схемѣ

$$[K(NO_2)_2] \vdots\vdots\vdots\, Co \cdots (NH_3 \,.\, NO_2),$$

который долженъ быть стабильнѣе другихъ. Конечно, это не можетъ служить аргументомъ противъ нашей теоріи (или одинаково противорѣчить и теоріи Вернера).

Гексанитритъ кобальта—является антиподомъ и въ то же время аналогомъ гексаммина и строится по схемѣ:

$$Co \vdots\vdots\vdots [(NO_2)_2\, K]_3.$$

Его аналогомъ въ случаѣ хрома является

$$Cr \vdots\vdots\vdots [(Fl)_2K]_3.$$

Этотъ обзоръ кабальти-комплексовъ указываетъ намъ, что важнѣйшіе простые комплексы кабальта съ безчисленными аналогами, о коихъ мы не упоминали, прекрасно укладываются въ рамки нашей теоріи, развивающей идеи Вернера. Разсмотримъ еще нѣсколько комплексовъ съ разными радикалами.

Ціанидъ окиси кобальта—аналогъ желѣзосинеродистой соли—строится очевидно на схемѣ:

$$Co \vdots\vdots\vdots [(Cy)_2K]_3$$

Кобальтисульфитъ—долженъ имѣть схему $Co \vdots\vdots\vdots (SO_3 \,.\, K)_3$, гдѣ циклъ $SO_3 \,.\, K$ изобразится такъ:

$$Co\langle \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \rangle S - OK$$

Трудная растворимость этого соединенія прекрасно объясняется ординарной связью между O и K.

Ацетилацетонатъ соотвѣтствуетъ схемѣ съ шестизвенными циклами.

$$Co \left[\begin{matrix} \cdots O = C . CH_3 \\ \vdots \\ CH \\ \vdots \\ \cdots O - C . CH_3 \end{matrix} \right]_3$$

Діоксиммино-кобальтіаки Чугаева [1]) заключаютъ шестизвенный циклъ, при чемъ схема лишается неопредѣленности, которая присуща схемамъ Чугаева:

$$\begin{matrix} & & O \\ & & \| \\ & RC \cdots\cdots & N \\ RC /\!/\!/ & & \rangle Co \\ & N \cdots\cdots & O \\ & | & \\ & H & \end{matrix}$$

Строеніе діоксиммино-діаммино-хлорида не представитъ затрудненій — $(DH)_2 \vdots Co \cdots (NH_3)_2Cl$, — равно какъ и хлораммино-и нитритоакво-діоксиммино кобальтіаки содержатъ группы $(NH_3 . Cl) \cdots$ и $(NO_2 . H_2O) \cdots$.

Мы не будемъ перечислять другихъ комплексовъ, чтобы не загромождать статьи. Замѣтимъ лишь, что соли хрома — очень близки своими комплексами къ солямъ кобальта, и перейдемъ къ солямъ платины.

(Окончаніе слѣдуетъ).

---

[1]) Тр. Лаб. орг. и общ. х., М. И. Т. У., II.

Изслѣдованіе въ области токсиновъ и антитоксиновъ.

(1-ое сообщеніе).

И. И. Остромысленскаго.

О частичномъ синтезѣ антитоксиновъ [1]).

Намъ удалось найти условія, при которыхъ нормальная кровяная сыворотка, не измѣняясь химически, превращается безъ участія животныхъ въ рядъ модификацій, свойства которыхъ одинаковы со свойствами специфическихъ антитоксиновъ. При этомъ оказалось, что носителемъ антитоксическихъ свойствъ въ сывороткѣ является ея глобулинъ.

До сихъ поръ нами были изучены специфическое дѣйствіе каждой модификаціи на соотвѣтствующій ей токсинъ (біологическая нейтрализація токсина), физическія свойства и фармакологическій эффектъ смѣси полученныхъ антитоксиновъ съ соотв. токсинами при инъекціяхъ. Равно показательнымъ оказалось отношеніе нашихъ глобулиновыхъ модификацій къ высокой температурѣ, растворителямъ и различнымъ реактивамъ. Затѣмъ, мы получили растворъ біологически нейтральнаго соединенія нашего антитоксина съ соотвѣтствующимъ токсиномъ и отождествили это соединеніе съ продуктомъ, получающимся изъ антитоксина, добытаго при иммунизаціи животныхъ. Здѣсь въ параллельныхъ опытахъ изслѣдовалось отношеніе этого продукта къ ѣдкому кали и соляной кислотѣ; однимъ словомъ, былъ изученъ біологическій эффектъ кислой, щелочной и нейтральной среды при подкожныхъ и внутривенныхъ инъекціяхъ. Мы использовали для нашей задачи (идентификація) различныя наблюденіе и факты, описанные Э. Ру и Эрсеномъ, Мартеномъ и Черри, Кальметтомъ, Дорромъ, Моргенротомъ, Венсеномъ, Лейксомъ, Э. Вольфомъ Э. Цунцемъ и др. авторами.

---

[1]) Настоящая работа выполнена была въ моей частной химической и химико-бактеріологической лабораторіи (Москва, Маросейка, 11, 28) въ періодъ времени: мартъ 1913 года — августъ 1914 года. Экспериментальная сторона я выполнялась мною совмѣстно съ докторомъ Д. И. Петровымъ. Результаты работы были доложены 2 октября въ засѣданіи Русскаго Физико-Химическаго Общества и 4 декабря 1914 года въ засѣданіи Петроградскаго Біологическаго Общества.

Въ результатѣ этого изслѣдованія мы вправѣ, повидимому, говорить о полномъ тождествѣ полученныхъ нами сывороток съ антитоксическими иммунными сыворотками [1]). Процессъ нашъ протекаетъ въ обычныхъ условіяхъ химической реакціи и, слѣд., представляетъ собой частичный синтезъ антитоксиновъ; какъ только бѣлковыя вещества (глобулины) удастся получить синтетическимъ путемъ, тѣмъ самымъ будутъ синтезированы и антитоксины.

Въ настоящей статьѣ описывается превращеніе одной и той же нормальной лошадиной сыворотки въ антитоксинъ дифтерита, столбняка, ботулизмуса (мясное отравленіе) и въ антистафилолизинъ (токсинъ патогеннаго стафилококка). Вопросу объ изоляціи токсиновъ и ихъ лѣчебнымъ функціямъ будетъ посвящена отдѣльная статья.

О химической природѣ, „специфичности", механизмѣ образованія и характерѣ взаимоотношеній токсиновъ и антитоксиновъ до сихъ поръ извѣстно было очень мало. Мы изложимъ прежде всего наши основныя положенія по этому вопросу. Нѣкоторыя общіе гипотезы и выводы будутъ обсуждаться въ заключительной главѣ. Сюда относится вопросъ о существованіи антитоксиновъ противъ алкалоидовъ и кристаллическихъ ядовъ и возможность синтеза токсиноподобныхъ соединеній. Затѣмъ мы разсмотримъ преимущества химическаго добыванія антитоксиновъ и теоретическую возможность получать этимъ путемъ новые антитоксины и антиэндотоксины, которые при соотвѣтственной иммунизаціи животныхъ не образуются. Теоретическая сторона изложена нами по возможности сжато. Въ борьбѣ съ различными инфекціонными болѣзнями работа наша можетъ оказаться практически цѣнной, но еще надо пройти весьма далекій путь; въ настоящее же время—и это необходимо подчеркнуть здѣсь—мы весьма удалены отъ этой цѣли [2]).

---

[1]) Хотя лѣчебное дѣйствіе этихъ модификацій при послѣдовательныхъ инъекціяхъ (сперва токсинъ, а затѣмъ черезъ нѣкоторое время антитоксинъ) еще не было изучено нами.

[2]) Для успѣха въ данной области необходимы суровая критика, живой обмѣнъ мнѣній и дружная работа, химикъ и біологъ должны протянуть другъ другу руки. Нельзя не понимать и даже не цѣнить прямолинейнаго консерватизма врачей: не „семь", а тысячу разъ здѣсь нужно „отмѣрить прежде чѣмъ „отрѣзать". Вѣдь практическій врачъ сталкивается съ живымъ человѣкомъ. Онъ не смѣетъ увлекаться при выборѣ методовъ лѣченія. Опыт

I. О природѣ токсиновъ, антитоксиновъ и соединеній этихъ веществъ другъ съ другомъ.

Съ химической стороны большинство токсиновъ характеризуются, какъ азотистыя высокомолекулярныя вещества съ слабо основнымъ характеромъ и коллоидными свойствами [1]).

прежде всего. Но намъ чуждъ и непонятенъ консерватизмъ біологовъ, какъ теоретиковъ медицины. Застой въ этой области не можетъ быть оправданъ ничѣмъ. Его не должно быть здѣсь. Иначе не могла бы и зародиться серотерапія нашего времени; не было бы и Эрлиховскихъ „волшебныхъ пуль", которыя „сами ищутъ, находятъ и уничтожаютъ врага", даже не трогая клѣтокъ организма.

Пусть же будутъ рождаться и въ свое время умирать различныя теоріи и рабочія гипотезы, смѣняя одна другую, а человѣческая мысль, очищаясь отъ различныхъ заблужденій, завоевывать все новыя и новыя области. Героическая эпоха въ естествознаніи уже давно отошла въ область преданій; цѣнный, особенно практическій, успѣхъ каждаго новаго завоеванія покоится нынѣ на упорной коллективной работѣ иногда цѣлаго ряда поколѣній. Современныя и даже крупныя единицы человѣчества въ области науки заняты обыденной, для всѣхъ одинаковой, „будничной" работой; каждый вколачиваетъ свой маленькій „гвоздь", кладетъ свою „плитку"; и никто не можетъ надѣяться при жизни увидѣть завершеннымъ зданіе, для котораго онъ принесъ и положилъ свой камень.

[1]) Оппенгеймеръ характеризуетъ токсины, какъ вещества „чрезвычайно сложной, неизвѣстной структуры". Э. Бюрне идетъ еще дальше Оппенгеймера и опредѣляетъ токсины и антитоксины, не какъ вещества, а какъ „свойства". Были предложены и спекулятивныя опредѣленія токсиновъ, построенныя на теоретическихъ посылкахъ. Особенно пригодной оказалась здѣсь теорія „боковыхъ цѣпей" (Эрлихъ). Токсинъ, говоритъ Оппенгеймеръ, есть ядъ, имѣющій, согласно теоріи боковыхъ цѣпей, по крайней мѣрѣ двѣ специфическихъ атомныхъ группировки: 1) гаптофорную группу — соединяющую токсинъ съ плазмой клѣтокъ и 2) токсофорную группу, выполняющую делетарное дѣйствіе". Каждый ядовитый гаптинъ, т. е., гаптинъ, обладающій токсофорной группой есть токсинъ" („Toxine und Antitoxine"; Jena; стр. 4, *1904*). Совершенно недостаточно и общепринятое условное опредѣленіе токсиновъ, какъ веществъ, которыя, попадая въ организмъ животнаго, вызываютъ въ немъ черезъ извѣстный „инкубаціонный" періодъ времени специфическое заболѣваніе и образованіе антитѣлъ. Инкубаціонный періодъ и специфическое дѣйствіе свойственны въ равной мѣрѣ и многимъ алкалоидамъ, какъ напр., неврину, добытому химическимъ путемъ или же выдѣленному изъ питательной среды, какъ продуктъ жизнедѣятельности бактерій; кантаридину и многимъ другимъ. Въ настоящее время установлено, что даже чистая бензольная кислота вызываетъ острое специфическое заболѣваніе съ

Всѣ извѣстные до сихъ поръ антитоксины представлятъ собою или одно и то-же вещество или же вещества, весьма близкія другъ къ другу по структурѣ; это — глобулины, обладающіе

симптомами, весьма напоминающими эпилептическій припадокъ (Э. Ростъ, Ф. Францъ и А. Вейцель: Arbeiten an dem Kaiserlichen Gesundheitsamte, Bd. 75. H. 4, S. 425; *1913*).

Съ другой стороны, существуютъ токсины (напр., яды змѣй), дѣйствующіе безъ „латентнаго" періода (мгновенно отравляющіе животныхъ).

Инкубаціонный періодъ опредѣляется, несомнѣнно, скоростью взаимодѣйствія между клѣтками плазмы и токсиномъ или алкалоидомъ; а этотъ процессъ, какъ показалъ опытъ, рѣзко зависитъ отъ температуры среды и потому не является достаточно характернымъ. Такъ, при 8° — 10° — лягушка относится къ токсину столбняка вполнѣ пассивно; при 30° она заболѣваетъ столбнякомъ съ летальнымъ исходомъ; при охлажденіи до 8° начавшаяся болѣзнь прекращается вполнѣ, а при 30° снова начинается съ той стадіи, на которой остановилась во время охлажденія.

Высокая степень ядовитости токсиновъ свойственна въ равной мѣрѣ многимъ алкалоидамъ и простѣйшимъ ядамъ (ядъ кураре, никотинъ, синильная кислота и т. д.).

Подобно тому, какъ нѣкоторые виды животныхъ иммунны по отношенію къ опредѣленному токсину, точно также извѣстенъ иммунитетъ и по отношенію къ нѣкоторымъ алкалоидамъ. Характерно, напр., пассивное отношеніе ежей къ кантаридину; голуби легко переносятъ большія дозы атропина и т. д. Ниже будетъ показано, что можно мыслить цѣлый рядъ алкалоидовъ и вообще кристаллическихъ ядовъ, которые обладали бы способностью вызывать въ организмѣ животнаго образованіе соотвѣтствующихъ антитѣлъ и, что могутъ существовать токсины, лишенные этой способности. Слѣдуетъ, однако, подчеркнуть здѣсь, что всѣ многочисленныя попытки получить „антитоксины" простѣйшихъ кристаллическихъ ядовъ потерпѣли неудачу. Утвержденіе Гиршлафа, получившаго будто бы антиморфиновую сыворотку (Berliner Klinische Wochenschrift, *1902*) было опровергнуто Моргенротомъ; послѣдній доказалъ, что заблужденіе Гиршлафа вытекло, изъ недостаточно точной установки Dosis letalis minima (Berl. Klin. Woch., *1903*, 21). Затѣмъ, Мариковскому будто бы удалось добыть путемъ иммунизаціи сыворотку кролика, которая была въ состояніи не только удлинить, но даже и спасти жизнь морской свинки, получившей безусловно смертельную дозу морфія; опытъ удавался автору лишь въ томъ случаѣ, если введенное количество морфія было очень близко къ минимальной смертельной дозѣ (Centralblat für Bakt. Orig. Bd. **43**, 494, *1907*); наше объясненіе наблюденій Мариковскаго, смотри сообщеніе III, этотъ же выпускъ журн. Сравн. далѣе работу со стрихниномъ Люзини: Atti Acad. Fisivia Siena, **16**. H. 7, *1905*.

Однако, новѣйшія попытки получить антиалкалоиды (морфія и стрихнина) дали отрицательный результатъ. Сравн. Бертарели и Тедечи Centralblatt für Bakter. und Parasitenkunde I часть **71**, 225, *1913*.

коллоидными свойствами и амфотернымъ характеромъ частицы [1]). Токсины даютъ съ антитоксинами солеобразныя соединенія, причемъ въ большинствѣ случаевъ антитоксинъ (глобулинъ) реагируетъ, какъ слабая кислота, а токсинъ, какъ слабое основаніе.

Солеобразная природа соединеній токсиновъ съ антитоксинами доказывается прежде всего ихъ отношеніемъ къ химическимъ реактивамъ: при дѣйствіи сильныхъ кислотъ или же сильныхъ основаній соединенія эти расщепляются на компоненты; реакція протекаетъ иногда съ количественнымъ выходомъ (Моргенротъ). Кислотныя соли токсиновъ обладаютъ своеобразными химическими, физическими и біологическими свойствами. Такъ, эти соли токсиновъ въ большинствѣ случаевъ не ядовиты [2]). Впервые Ру и Эрсенъ (Jersin) наблюдали, что дифтерійный токсинъ при подкисленіи винной кислотой становится совершенно безвреднымъ; при нейтрализаціи токсинъ регенерируется сполна. Аналогично винной ведетъ себя молочная и уксусная кислота (Doerr). По наблюденіямъ Розенталя и Дорръ минеральныя кислоты (1—2% HCl: 1% H_2SO_4; 1% HNO_3) переводятъ дизентерійный токсинъ въ неядовитую модификацію; при точной нейтрализаціи кислоты исходный токсинъ регенерируется безъ измѣненій.

Далѣе Дорръ показалъ, что даже 4% уксусная кислота совершенно не измѣняетъ дизентерійнаго яда. Слѣдовательно, этотъ ядъ является даже относительно дифтерійнаго токсина весьма слабымъ основаніемъ. Токсичность столбнячнаго яда исчезаетъ по Ру и Веллару даже при дѣйствіи самыхъ слабыхъ кислотъ,

---

[1]) Предположеніе, что носителями антитоксическихъ свойствъ иммунной сыворотки являются ея глобулины, впервые было высказано Смирновымъ (Архивъ біолог. наукъ Инст. Экспер. Мед. томъ **4**, *1895*). По Dieudonné дѣйствующимъ началомъ иммунныхъ сыворотокъ отнюдь не являются глобулины, но вещества увлеченныя изъ сыворотки при выпаденіи послѣднихъ (Dieudonné: Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte, Bd. **13**, Heft. 2; Ref. Centralbl. für Bakt, Bd. **21**; сравн. затѣмъ Бригеръ и Боръ. Zeit. für. Hyg. Bd. **21**, 266). По Цангеру (Zentr. für Bacter., **34**, № 5; *1903*), Ландштейнеру и Ягичу (Münchener med. Wochenschr. № 18, *1903* и *1904*; ср. Ландштейнеръ и Рейхъ. Zeit. für Hyg., **58**, *1908*)—антигены вообще и въ частности антитоксины суть гидрофильные коллоиды; съ водой они даютъ суспенсіи, т. к. ихъ коллоидныя партикулы заряжены однороднымъ электричествомъ.

[2]) Хлоргидратъ кобраневротоксина даетъ своеобразный лецитидъ и въ противоположность свободному токсину легко проникаетъ черезъ животныя мембраны.

какъ напр. CO_2 или $(NH_4)_2CO_3$ подъ давленіемъ [1]). Угольная кислота при нормальномъ давленіи совершенно не дѣйствуетъ на тетаническій токсинъ [2]); очевидно, при этомъ условіи не образуется карбоната и потому данный ядъ сохраняетъ свою токсичность.

Приведенное отношеніе къ кислотамъ устанавливаетъ, прежде всего, основной характеръ большинства токсиновъ.

Итакъ, соли токсиновъ — неядовиты. Солеобразное соединеніе токсиновъ съ антитоксинами, равнымъ образомъ, безвредно для животныхъ. Этимъ свойствомъ солей токсины рѣзко отличаются отъ алкалоидовъ и кристаллическихъ ядовъ; такъ напр. соляно-кислый морфій въ противоположность соляно-кислому токсину дифтерита или же солеобразному соединенію послѣдняго съ его антитоксиномъ—ядовитъ. Совокупность химическихъ, физическихъ и біологическихъ свойствъ позволяетъ опредѣлить токсины, какъ высокомолекулярные алкалоиды, соли которыхъ въ большинствѣ случаевъ неядовиты. Бѣлки-ли токсины?

Можно мыслить алкалоиды, структура которыхъ приближается къ структурѣ бѣлковъ. Токсины, какъ и энзимы первоначально принимались за бѣлковыя вещества и даже были обозначены Бригеромъ, какъ „токсальбумины". Однако, еще въ 1904 году, Оппенгеймеръ писалъ: „чѣмъ интенсивнѣе подвигается впередъ очистка токсиновъ, тѣмъ тверже устанавливается предположеніе, что бѣлковыя вещества суть трудно отдѣлимые спутники токсиновъ. Чистые токсины нельзя понимать, какъ бѣлковыя вещества въ обычномъ смыслѣ" (Toxine und Antitoxine, Jena; 1904). Самъ Бригеръ имѣлъ въ рукахъ очищенный препаратъ столбнячнаго токсина, который не давалъ обычныхъ бѣлковыхъ реакцій; аналогично вели себя токсины, полученные на безбѣлковой питательной средѣ. Якоби съ помощью трипсина получилъ рицинъ, повидимому, свободный отъ бѣлковыхъ соединеній.

И тѣмъ не менѣе вопросъ — бѣлки ли токсины? — до сихъ поръ остается открытымъ [3]).

---

[1]) Ann. Past., 7, 65 *(1893)*.

[2]) Fermi et Pernossi: Zeit. für Hyg., 16, 385 *(1894)*.

[3]) До настоящаго времени былъ выдѣленъ въ химически чистомъ состояніи и достаточно подробно изученъ лишь токсинъ яда сѣверо-американской гремучей змѣи — Crotalus adamanteus, т. е. кроталотоксинъ и нѣкоторые его „родственники". По Фаусту (Archiv für exp. Pathol. u. Pharm., 64, 244.

Заканчивая эту главу, мы напомнимъ, что общепринятое мнѣніе о крайней неустойчивости токсиновъ является или ошибочнымъ или же условнымъ. Правда, токсины легко разлагаются въ водной средѣ даже при слабомъ, но продолжительномъ нагрѣваніи около 35° — 40°; они теряютъ при этомъ свои біологическія свойства, какъ яды. Но эти факты скорѣе характеризуютъ химическую природу частицъ токсиновъ, чѣмъ ихъ дѣйствительную стойкость. Надо думать, что при нагрѣваніи съ водой токсины легко гидролизуются, такъ какъ въ твердомъ состояніи или въ безводной средѣ, напр. въ амиловомъ спиртѣ, сухой токсинъ легко выдерживаетъ нагрѣваніе до 80° — 100° и даже до 150°.

2. О механизмѣ дѣйствія токсиновъ и антитоксиновъ.

Токсины и антитоксины даютъ, какъ извѣстно, лишь коллоидные растворы; поэтому ихъ взаимодѣйствіе аналогично реакціи между порошками взвѣшенными въ жидкости. Въ предыдущей главѣ было показано, что реакцію между токсиномъ и антитоксиномъ слѣдуетъ разсматривать, какъ нейтрализацію слабой кислоты слабымъ основаніемъ. Протекая въ гетерогенной средѣ, реакція эта неизбѣжно распадается на двѣ фазы: 1) адсорбція реагирующихъ компонентовъ или, говоря общѣе, ихъ физическое сближеніе другъ съ другомъ; 2) химическое взаимодѣйствіе токсина съ антитоксиномъ [1]).

1911) онъ представляетъ собой эфироподобное („etherartige") соединеніе вещества $C_{34}H_{54}O_{21}$ съ однимъ изъ бѣлковыхъ веществъ, или точнѣе, съ однимъ изъ веществъ, показывающихъ біуретовую реакцію. Продуктъ $C_{34}H_{54}O_{21}$, изолированный въ свободномъ состояніи, реагируетъ на лакмусъ, какъ слабая кислота, но углекислыхъ солей не разлагаетъ, біуретовой реакціи не показываетъ. Въ фармакологическомъ отношеніи онъ обнаруживаетъ исключительно большое родство съ продуктами окисленія холестерина, которые были описаны Виндаусомъ: Ber., **37**, 4753, *1904*. Фаустъ высказываетъ предположеніе, что молекулы кроталотоксина и его ближайшихъ родственниковъ, въ частицѣ которыхъ, вѣроятно, имѣется одинъ и тотъ же углеродный скелетъ (офіотоксинъ, буфоталинъ) генетически связаны съ холестериномъ. Въ частности „можно ожидать, что буфоталинъ окажется продуктомъ окисленія гомолога холестерина". Къ сожалѣнію, эта группа токсиновъ отнюдь не является типичной.

[1]) Необходимость допущенія обѣихъ фазъ процесса отчасти вытекаетъ изъ фактовъ уже описанныхъ въ литературѣ. Такъ, для объясненія біологической нейтрализаціи токсина антитоксической сывороткой одной адсорбціи

Въ органической химіи уже описанъ цѣлый рядъ аналогичныхъ процессовъ. Остановимся на одномъ изъ нихъ. Субстантивныя красящія вещества бензидиноваго ряда (коллоиды) окрашены въ свободномъ состояніи въ синій цвѣтъ, въ то время какъ ихъ соли обладаютъ красной окраской. Кусокъ ткани, предварительно протравленный окисью аллюминія (коллоидъ), при погруженіи въ растворъ бензидиновой краски „Конго", первоначально окрашивается въ синій цвѣтъ. Здѣсь происходитъ адсорбція красящаго вещества окисью аллюминія; это первая фаза процесса. Затѣмъ, при храненіи ткань покрывается мѣстами красными пятнами, которыя постепенно увеличиваются, покуда весь кусокъ не пріобрѣтетъ равномѣрной красной окраски (Бейлисъ. Zeit. für Colloide III томъ, стр. 324. 1908). Эта вторая фаза процесса — химическое взаимодѣйствіе (нейтрализація) между свободной краской и окисью аллюминія съ образованіемъ соотвѣтствующей красной соли. Здѣсь зрительный эффектъ синей окраски можно уподобить біологическому дѣйствію токсина. Аналогія получается полная; механизмъ процесса одинаковъ въ обоихъ случаяхъ.

Вторая фаза процесса — химическая реакція между токсиномъ и антитоксиномъ приводитъ, какъ это показано во 2 главѣ, — къ образованію біологически-нейтральнаго солеобразнаго соединенія [1]).

этихъ веществъ недостаточно. Фосфорнокислый натрій, гидратъ окиси аллюминія, кремнеземъ и мн. др. коллоиды легко адсорбируютъ токсинъ дифтерита; также ведутъ себя и разнообразныя вещества, особенно бѣлковаго характера, выдѣляющіяся изъ раствора, въ которомъ находится токсинъ, а равно и бѣлыя кровяныя тѣльца (См. Вольфъ. Zeit. für Immunitätsforschung und exper. Therapie, **18**, 562, *1913*). Однако, токсичность продукта адсорбціи во всѣхъ этихъ случаяхъ пропорціональна содержанію поглощеннаго токсина. Поэтому адсорбцію антитоксина токсиномъ слѣдуетъ разсматривать, лишь какъ первичную фазу процесса. Съ другой стороны, біологически нейтральное соединеніе токсина съ антитоксиномъ расщепляется только при какомъ-нибудь химическомъ воздѣйствіи, какъ напр., при прибавленіи кислотъ или щелочей, — въ то время какъ механическая смѣсь этихъ веществъ легко раздѣляется физическимъ методомъ, напр., фильтраціей черезъ желатину (Brodie Journal of pathol. *1897*, 460; Martin и Cherry: Proc. Roy. Soc., **63**, 420, *1898*). Слѣдовательно, соединенія токсиновъ съ антитоксинами являются безусловно химическими соединеніями. Это послѣднее соображеніе впервые было высказано Вассерманомъ.

[1]) Борьба за обладаніе даннымъ ядомъ, возникающія между клѣтками живого организма и антитоксиномъ при одновременной инъекціи *T* и *A*. опредѣляется исключительно первой половиной процесса: относительная величина „адсорбціоннаго" сродства у глобулина лѣчебной сыворотки и клѣтокъ

По Моргенроту соединеніе это при дѣйствіи кислотъ расщепляется на компоненты, при этомъ токсинъ и антитоксинъ регенерируются безъ измѣненія.

Однако, въ большинствѣ случаевъ взаимодѣйствіе токсиновъ и антитоксиновъ не ограничивается приведенными двумя фазами. Въ дальнѣйшемъ (3 фаза) обычно протекаетъ глубокое химическое измѣненіе солеобразнаго продукта; протекаетъ ли оно интрамолекулярно или же оно связано съ молекулами окружающей среды,— намъ неизвѣстно. Такъ напримѣръ, токсинъ ботулизмуса послѣ адсорбціи антитоксиномъ даетъ солеобразное соединеніе, которое легко расщепляется соляной кислотой; однако, при стояніи въ теченіе всего лишь 4 часовъ (37°) это солеобразное соединеніе, оставаясь біологически нейтральнымъ, претерпѣваетъ глубокое химическое измѣненіе; въ результатѣ получается продуктъ, который по наблюденію Лейкса (Leuchs) уже не расщепляется соляной кислотой [1]). Аналогичный процессъ съ другими токсинами обычно обнаруживается лишь черезъ нѣсколько недѣль, мѣсяцевъ а иногда даже лѣтъ (дифтерійный токсинъ). Хотя при дифтерійномъ токсинѣ мы наблюдали, что поваренная соль въ опредѣленной концентраціи ускоряетъ наступленіе этой третьей фазы съ нѣсколькихъ лѣтъ до 10—12 часовъ.

Не рѣшаясь дать въ этой статьѣ критическій обзоръ всей обширной литературы по данному вопросу, и поневолѣ ограничиваясь короткимъ изложеніемъ нашей исходной гипотезы, мы не имѣемъ возможности выяснить здѣсь подробнѣе ея отношеніе къ различнымъ гипотезамъ, опубликованнымъ ранѣе [2]).

организма къ данному яду рѣшаютъ конечный эффектъ. Адсорбированный въ данныхъ условіяхъ токсинъ неизбѣжно выполнитъ свое дѣло. При послѣдовательныхъ же инъекціяхъ (сперва T и затѣмъ черезъ нѣкоторое время A) процессъ осложняется химическимъ сродствомъ; ибо можно мыслить, что большое какъ химическое, такъ и адсорбціонное сродство даннаго антитоксина къ яду,— по Траубе согласованность поверхностныхъ силъ,— не только свяжетъ свободный ядъ, но и вступитъ въ соединеніе съ той его частью, которая уже была адсорбирована плазмой клѣтокъ. Такъ, напр., по наблюденію Граффа и Мечникова токсичныя клѣтки печени, уже адсорбировавшія столбнячный токсинъ, вполнѣ обезвреживаются 10% растворомъ антитоксина. Авторы объясняютъ это явленіе способностью антитоксина столбняка освобождать токсинъ уже связанный съ плазмой и затѣмъ нейтрализовать его внѣ клѣтокъ: Centralblatt für Bact. Bd. **61**, H. 3, *1911*.

[1]) Zeit. für Hygien. Bd. **65**, *1910*.

[2]) Впослѣдствіи этотъ пробѣлъ будетъ заполненъ нами въ другомъ мѣстѣ.

Отмѣтимъ, только, что въ настоящее время большинство ученыхъ склонны усматривать въ процессѣ нейтрализаціи токсиновъ антитоксинами или одинъ химическій или только физическій процессъ. Подробный критическій анализъ этого вопроса сдѣланъ еще не былъ. Изучая высаливаніе токсиновъ съ помощью различныхъ солей изъ растворовъ, содержащихъ и не содержащихъ бѣлковыя вещества или соотвѣтствующіе антитоксины, Доръ пришелъ къ выводу, что біологическая нейтрализація токсиновъ протекаетъ въ 2 фазахъ: 1) адсорбція и 2) химическая реакція.

Каманнъ и Гетгенсъ пришли къ выводу, что нейтрализація „полленъ" токсина (фитотоксинъ цвѣточной пыли ржаного колоса) его специфическимъ антитоксиномъ равнымъ образомъ протекаетъ въ двухъ фазахъ: 1) адсорбція или „физическая связь", представляющая собой обратимый процессъ, и 2) химическая реакція съ образованіемъ прочнаго соединенія; этотъ процессъ не обратимъ [1]).

Въ частности Каманнъ и Гетгенсъ установили, что нейтрализація этого токсина строго подчиняется закону „кратныхъ пропорцій" (Эрлихъ), т. е. n-кратное количество токсина требуетъ для нейтрализаціи n-кратнаго количества антитоксина.

3. О специфичности антитоксиновъ.

Какъ извѣстно, антитоксины специфичны; такъ, дизентерійный антитоксинъ нейтрализуетъ лишь токсинъ дизентеріи, но пассивно относится къ другимъ ядамъ ботулинуса, столбняка и т. д. Однако, эта специфичность бываетъ иногда и ограниченной. Из-

---

[1]) Zeit. für Immunitätsfor., **15**, H. 2, *1912*. Полленъ-токсинъ получается экстракціей размельченныхъ зернушекъ цвѣточной пыли ржаного колоса съ помощью дестиллированной воды; затѣмъ послѣ разрушенія крахмала при 37° вытяжка осаждается спиртомъ; выпавшій осадокъ снова растворяется въ водѣ и подвергается 8 дневному автолизу въ ледяномъ шкафу: Kamann, Bioch. Zeit. Bd. **96**, H. 1 — 2, стр. 151. Отмѣтимъ, кстати, что полленъ-токсинъ, или точнѣе, токсины, содержащіеся въ оплодотворяющей пыли цвѣтовъ и ржи являются виновниками такъ называемой „сѣнной лихорадки" или „сѣнного насморка" (Heufieber); болѣзнь распространяется исключительно весной и лѣтомъ, когда въ воздухѣ носится масса цвѣточной пыли. Большинство изъ насъ иммунны противъ этого яда; однако, нѣкоторые индивидуумы обнаруживаютъ исключительно высокую чувствительность къ токсинамъ цвѣточной пыли.

вѣстно, что антитоксинъ робина (фитотоксинъ, находящiйся въ корѣ Robinia pseudoacacia, нейтрализуетъ равнымъ образомъ и рицинъ (фитотоксинъ сѣмянъ Ricinus communis). Антитоксинъ яда кобры идентиченъ съ антитоксиномъ яда скорпiоновъ (напр. Scorpio afer[1]). По наблюденiю Ру и Кальметта антитетаническая сыворотка дѣйствуетъ антитоксично на змѣиный ядъ, между тѣмъ какъ сыворотка животныхъ, иммунизированныхъ противъ змѣинаго яда, не оказываетъ дѣйствiя на тетаническiй токсинъ. Антизмѣиная сыворотка защищаетъ животныхъ противъ абрина (фитотоксинъ сѣмянъ Abrus precatorius, принадлежащаго къ семейству papilionacee) и наоборотъ: антiабриновая сыворотка дѣйствуетъ на змѣиный ядъ; антитоксинъ дифтерита также оказываетъ нѣкоторое дѣйствiе на абринъ, а антiабриновая сыворотка—на дифтерiйный токсинъ[2]). Сыворотка кроликовъ, вакцинированныхъ противъ бѣшенства, дѣйствуетъ антитоксически противъ змѣинаго яда.

Въ новѣйшее время С. Файнзингеръ наблюдалъ, что инъекцiя **антидифтерiйной** лѣчебной сыворотки весьма благопрiятно отражается на теченiи дѣтской дизентерiи. Въ 19 случаяхъ авторъ лѣчилъ дизентерiю дѣтей исключительно противоядiемъ дифтерита и каждый разъ получалъ при этомъ очень благопрiятный результатъ[3]).

Кромѣ того, сыворотка нормальной (не иммунизированной) лошади или другихъ животныхъ, нерѣдко оказывается антитоксичной противъ цѣлаго ряда ядовъ, напр. противъ токсина дифтерита, столбняка и стафилолизина одновременно.

Антитоксины представляютъ собою одно и то-же бѣлковое вещество (глобулинъ[4]). Уже одинъ этотъ фактъ самъ по себѣ говоритъ за то, что специфичность антитоксина опредѣляется

---

[1]) Надо думать, что и соотв. токсины идентичны между собой.

[2]) Сравн. И. Бомштейнъ. Дифтерiйный токсинъ и антитоксинъ въ животномъ организмѣ. Стр. 185 — 186, 1898 г. Москва.

[3]) Врачебная газета № 48, *1912*.

[4]) До сихъ поръ нельзя было считать точно установленнымъ, являются ли глобулины лишь постоянными „спутниками“ антитоксиновъ или же они сами суть антитоксины (Ср. Смирновъ: Архивъ бiолог. наукъ Инстит. Экспе-рим. мед., **4**, *1895*; Dieudonné Centralblatt für Bact., **21**; Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte, **13**, H. 2 и сравн. выше стр. 4; Бригеръ и Боръ Zeit. für Hyg., **21**, 266).

не химическимъ строеніемъ, а физическимъ состояніемъ его коллоидной частицы [1]).

---

[1]) Этотъ выводъ далеко не общепринятъ. Наоборотъ, такъ называемая „двухфазная“ коллоидная теорія Борде (Zweiphasentheorie), сближающая процессъ взаимодѣйствія токсиновъ и антитоксиновъ съ процессомъ крашенія, обычно „опровергалась“ указаніемъ на специфичность антитоксиновъ. Принимается, что физическій процессъ не только не можетъ объяснить этой специфичности, но даже ей будто бы противорѣчитъ. Только одинъ Траубе объясняетъ специфичность антитѣлъ чисто физическимъ путемъ. По Траубе структура и химическій характеръ антигеновъ и соотв. антитѣлъ не только не опредѣляютъ, но даже и не отражаются на специфичности ихъ взаимоотношеній. Авторомъ была предложена такъ назыв. „теорія резонансовъ“; разсматриваемая „специфичность“ опредѣляется этой теоріей, какъ послѣдствіе согласованія поверхностныхъ силъ у коллоидныхъ партикуловъ (Abstimmung der Oberflächenkräfte); подобно тому какъ одинъ звучащій камертонъ можетъ заставить звучать и другіе (Pflüger's Archiv, **105**, *1904*; **123**, *1908*; **132**, *1910*; Zeit. für Immunitätsforschung etc., **9**, H. 2).

Намъ невольно вспоминается при этомъ классическій образъ Эмиля Фишера о ключѣ и замкѣ съ ихъ своеобразной „согласованностью“.

Отмѣтимъ кстати, что Szonatagh и Wellmann нашли въ нормальной антитоксической сывороткѣ одинаковое содержаніе глобулина, хлора (поваренная соль) и пепла; обѣ эти сыворотки обладаютъ одинаковымъ удѣльнымъ вѣсомъ. Содержаніе бѣлковыхъ веществъ одинаково въ обоихъ случаяхъ; указанные авторы хотя и нашли бѣлковыя вещества въ лѣчебной сывороткѣ въ количествѣ большемъ на 0,25%, но, само собою разумѣется, они не могли приписать этой ничтожной разницѣ какого бы то ни было значенія (см. „Vergleichende chemische Unters. über d. norm. Pferdeserum und das Diphterieheilserum“ Deutsche med. Wochenschr., **27**, *1898*, 421). Затѣмъ Szonatagh и Wellmann наблюдали весьма интересный фактъ: электропроводность антидифтерійной сыворотки уменьшается соотвѣтственно возрастанію ея антитоксической силы; другими словами, количество антитоксина опредѣляетъ величину электропроводности данной сыворотки. Въ согласіи съ этимъ фактомъ электропроводность сыворотки лошадей при иммунизаціи постепенно падаетъ. Однако, константы нормальной и антитоксической сыворотки слишкомъ мало разнятся между собой; авторы нашли 116,1 — 120,9 единицъ Сименса для нормальной и 114,0 — 119,2 для антитоксической сыворотки.

Зенгу не удалось равнымъ образомъ, химически различать растворимый глобулинъ нормальной и лѣчебной сыворотки; однако, глобулинъ-антитоксинъ обладаетъ по Зенгу нѣсколько большимъ удѣльнымъ вращеніемъ и высшей температурой коагуляціи. Самъ Зенгъ не придаетъ этой разницѣ никакого значенія (См. Ueber das qualitative und quantitative Verhältniss der Eiweisskörper im Diphterieheiserum“; Zeit. für Hygien, **31**, 513, *1899*.

Итакъ, намъ извѣстна до сихъ поръ лишь одна надежная характерная особенность антитоксина, отличающая его отъ нормальной сыворотки: онъ дѣлаетъ безвреднымъ для живого организма соотвѣтствующій специфическій ядъ.

Нейтрализація токсина опредѣляется его первичной фазой: адсорбціей, или физическимъ сближеніемъ реагирующихъ компонентовъ. Другими словами, антитоксинъ представляетъ собой глобулинъ, обладающій свойствомъ адсорбировать въ нормальныхъ условіяхъ соотвѣтствующій ему токсинъ и не адсорбирующій въ тѣхъ же условіяхъ другіе токсины. Это особое физическое свойство антитоксина отличаетъ его отъ нормальныхъ глобулиновъ, которые пассивно относятся ко всѣмъ безъ исключенія токсинамъ. Вѣроятно, это свойство опредѣляется состояніемъ поверхности, величиной, массой и конфигураціей коллоидныхъ частичекъ антитоксина (см. ниже). Если вызвать адсорбцію токсина глобулиномъ, то химическая реакція между ними окажется безусловно неизбѣжной: основанія и кислота при достаточномъ физическомъ сближеніи должны реагировать другъ съ другомъ. Въ результатѣ появится біологически нейтральное солеобразное соединеніе даннаго токсина съ антитоксиномъ.

Вотъ почему химическій процессъ, какъ процессъ неизбѣжный между разсматриваемыми веществами и въ каждомъ частномъ случаѣ вполнѣ однообразный (нейтрализація) не можетъ объяснить специфичности антитоксиновъ. Кромѣ того, допуская здѣсь „химическую“ специфичность, мы должны будемъ надѣлить одно и то же бѣлковое вещество (псевдо-глобулинъ) способностью существовать въ безчисленномъ множествѣ изомерныхъ или таутомерныхъ модификацій, рѣзко различающихся другъ отъ друга.

Мы не только должны будемъ признать существованіе почти безконечнаго ряда изомерныхъ глобулиновъ (ихъ должно быть столько же, сколько существуетъ антигеновъ вообще), но и надѣлить каждый членъ этого безконечнаго ряда опредѣленной группировкой атомовъ, рѣзко отличающей его отъ всѣхъ остальныхъ; т. к. каждый антитоксинъ нейтрализуетъ за малыми исключеніями только одинъ токсинъ, ко всѣмъ же остальнымъ относится пассивно. Опытъ химика не можетъ помириться съ этимъ допущеніемъ. Химія учитъ насъ, что родственныя другъ другу вещества реагируютъ почти всегда одинаково; ихъ химическія и даже физическія свойства почти всегда очень близки другъ другу. Каждому изъ насъ хорошо извѣстно, какъ трудно бываетъ раздѣлить углеводороды нефти или различные амины другъ отъ друга, потому что эти родственныя вещества кипятъ въ узкихъ

предѣлахъ и реагируютъ каждый разъ почти одинаково другъ съ другомъ.

Требуются чрезвычайныя усилія для того, чтобы изолировать изъ бензина гексаметиленъ. До сихъ поръ еще неизвѣстенъ достаточно простой методъ раздѣленія никеля отъ кобальта. Гомологи реагируютъ почти всегда одинаково другъ съ другомъ; даже отдаленные „родственники" скорѣе и легче раздѣляются съ помощью физическихъ методовъ (фракціонировка, диффузія, кристаллизація), чѣмъ путемъ химическихъ реакцій. Всѣ бѣлковыя вещества даютъ однѣ и тѣ же реакціи окрасокъ и т. д.

Итакъ, специфическое отношеніе антитоксина (къ соотвѣтствующему токсину) обусловливается физическимъ состояніемъ его коллоидныхъ частицъ: состояніемъ поверхности этихъ частицъ (вспомнимъ о „пленочныхъ" явленіяхъ и о „пассивности" металловъ); ихъ величиной и массой [1]), электрическимъ зарядомъ, а быть можетъ и опредѣленной группировкой, „конфигураціей" молекулъ или ихъ числомъ въ данной коллоидной частицѣ (сравн. явленіе полиморфизма). Слѣдовательно, эта „специфичность" выявляется уже въ первой фазѣ—адсорбціи токсина антитоксиномъ или вообще въ ихъ физическомъ сближеніи. Именно эта первая фаза опредѣляетъ и ограничиваетъ специфичность антитоксиновъ. Химическая реакція протекаетъ здѣсь въ каждомъ частномъ случаѣ вполнѣ однообразно. Устанавливая эти выводы, идущіе въ разрѣзъ съ господствующими нынѣ теоріями біологовъ, мы должны отмѣтить, что эти выводы стоятъ въ полномъ согласіи съ данными физико-химическихъ изслѣдованій. Давно извѣстно, что физическое состояніе какого-нибудь вещества рѣшительно опредѣляетъ его ад- и абсорбціонную способность, какъ въ количественномъ, такъ нерѣдко и въ качественномъ отношеніи. Вспомнимъ здѣсь тѣ эффекты, которые могутъ быть вызваны „губчатой" платиной, мелко раздробленнымъ углемъ, „пирофорическимъ желѣзомъ", свѣже возстановленными металлами, вспомнимъ далѣе, что сильно прокаленная окись аллюминія, не измѣняясь химически, теряетъ способность нормальной окиси каталитически

---

[1]) Недавно Мартинъ Якоби наблюдалъ, что при взбалтываніи (перемѣшиваніи) растворовъ рицина замѣтно падаетъ его способность нейтрализоваться иммунной антирициновой сывороткой: Biochem. Zeitschr., **39**, H. 1 — 2, стр. 73, *1912*. Ср. Траубе: Deutsche med. Wochenschr., **38**, H. 31, стр. 1441, *1912*.

отщеплять воду отъ различныхъ спиртовъ, а сильно прокаленный гипсъ, равнымъ образомъ, оставаясь химически неизмѣненнымъ, перестаетъ присоединять къ себѣ двѣ частицы воды. Способность растворять или растворяться въ какой нибудь средѣ является безъ сомнѣнія специфической. Ею характеризуется вещество, какъ индивидуальной константой. Еще болѣе специфической представляется способность опредѣленныхъ (изоморфныхъ) веществъ давать другъ съ другомъ „твердые растворы".

Въ частности процессъ адсорбціи другъ другомъ двухъ коллоидовъ, находящихся въ общемъ коллоидномъ растворѣ, до сихъ поръ не подвергался сколько нибудь систематическому изслѣдованію. Мы сталкивались съ этимъ процессомъ только лишь въ области иммунныхъ веществъ—коагулиновъ, преципитиновъ, аглютининовъ, гемолизиновъ, токсиновъ, бѣлковъ и т. д.

Но въ послѣднее время намъ на каждомъ шагу приходилось встрѣчаться съ явленіемъ „избирательнаго адсорбціоннаго сродства" [1]). Поэтому нѣтъ ничего неожиданнаго въ нашемъ выводѣ, что „специфичность антитоксиновъ обусловливается исключительно физическимъ состояніемъ его частицъ" и что: „всѣ антитоксины представляютъ собой глобулинъ, причемъ каждый изъ нихъ отличается отъ другихъ антитоксиновъ способностью адсорбировать въ нормальныхъ условіяхъ только сотвѣтствующій ему токсинъ".

Мы неизбѣжно пришли къ этому выводу при анализѣ литературнаго матеріала. И намъ удалось подтвердить этотъ выводъ съ достаточной полнотой путемъ опыта. Такъ оказалось, что превращеніе глобулина въ любой антитоксинъ легко совершается уже подъ вліяніемъ чисто физическихъ воздѣйствій, въ условіяхъ, повидимому, исключающихъ химическій процессъ.

Если же разсматриваемое превращеніе также вызывается и при дѣйствіи активнаго химическаго вещества, — напр., при дѣйствіи іода, — то это вещество достаточно ввести въ такомъ ничтожномъ количествѣ, что возможность химической реакціи представляется здѣсь весьма мало вѣроятной: эффектъ превращенія здѣсь обусловливается или пленочными явленіями (пораженіе поверхностной пленки частицъ, измѣненіе электриче-

---

[1]) Между прочимъ, это явленіе весьма рѣзко обнаруживается въ процессѣ вулканизаціи каучуковъ и при дубленіи кожи.

скаго состоянія всей системы) или же оно протекаетъ каталитически.

Кромѣ того, намъ удалось показать, что одинъ и тотъ же глобулинъ при дѣйствіи одного и того же агента можетъ быть превращенъ въ любой антитоксинъ.

Мы уже видѣли, что біологическая нейтрализація токсина антитоксиномъ представляетъ собой съ химической стороны нейтрализацію слабаго основанія слабой кислотой; являясь антитоксиномъ, амфотерный глобулинъ реагируетъ (въ большинствѣ случаевъ), какъ слабая кислота. Съ другой стороны, специфичность антитоксиновъ опредѣляется, какъ уже указано, ихъ коллоидной природой. Отсюда непосредственно вытекаетъ неизбѣжный выводъ: кристаллическія кислоты или точнѣе кислоты, которыя даютъ нормальный (молекулярно дисперсный, а не коллоидный) растворъ, могутъ замѣнять собой антитоксины; при этомъ они должны одинаково относиться ко всѣмъ токсинамъ, т. е. не быть „специфичными“. Этотъ выводъ вполнѣ согласуется съ дѣйствительностью; такъ извѣстно, что соляная, винная, уксусная и даже молочная кислота вполнѣ нейтрализуютъ различные токсины. Не потому ли и гинокардовая кислота (изомеръ олеиновой кислоты) такъ благопріятно отражается на теченіи обѣихъ формъ проказы? Однако, сами по себѣ эти кислоты далеко небезопасны, такъ какъ при инъекціяхъ онѣ гемолизируютъ или свертываютъ кровь, вызываютъ закупорку сосудовъ, некрозы и т. д. Опыты до сихъ поръ ставились только эмпирически. Возникаетъ вопросъ—не слѣдуетъ ли заняться поисками простѣйшей безвредной кислоты, какъ универсальнаго антитоксина? Конечно — да. Это текущая задача огромной важности и неисчислимыхъ послѣдствій. Можно было бы на первыхъ шагахъ не уклоняться слишкомъ далеко отъ глобулиновъ и бѣлковыхъ веществъ и, напр., изслѣдовать гликоколь, глицилглицинъ и др. амфотерныя аминокислоты. Тѣмъ болѣе, что по опытамъ Вейгерта токсины усталости („кенотоксины“) біологически нейтрализуются сукцинимидомъ, гуанидинами и другими органическими веществами амфотернаго характера [1]). Нечего и говорить,

---

[1]) Позднѣе Вейгертомъ и Швенкомъ было установлено, что токсины усталости біологически нейтрализуются веществами содержащими группу NH,

что при лѣченіи амфотерными кислотами у паціентовъ не могли бы проявиться явленія анафилаксіи и т. обр. безслѣдно исчезла бы т. н. „сывороточная болѣзнь“ [1]). Далѣе амфотерныя кислоты парализовали бы біологическій эффектъ не только основныхъ токсиновъ, но и токсиновъ кислаго характера. Здѣсь умѣстно отмѣтить, что по наблюденію Роста, Франца и Вейцеля какъ разъ гликоколь является противоядіемъ бензойной кислоты [2]). А бензойная кислота, при достаточномъ количествѣ, вызываетъ острое заболѣваніе животныхъ, сопровождающееся припадками почти тождественными съ припадками эпилепсіи [3]).

Общіе выводы.

Тутъ сопоставляются наши общіе выводы, къ которымъ мы пришли при анализѣ литературнаго матеріала:

1) Токсины представляютъ собой въ большинствѣ случаевъ высокомолекулярныя азотистыя вещества съ слабо основнымъ характеромъ и коллоидными свойствами; попадая въ организмъ животнаго, они вызываютъ специфическое заболѣваніе, но соли токсиновъ въ большинствѣ случаевъ неядовиты; это послѣднее

причемъ обѣ остающіяся единицы сродства въ азотѣ этой группы должны быть связаны непосредственно съ углеродомъ. (Zeit. für Immunitätsforschung, Originale, Bd. **19**, H. 5, стр. 528, *1913*.

[1]) Мы уже видѣли, что дѣйствіе антитоксина, какъ противоядія обусловливается его солеобразующей способностью: соли токсиновъ неядовиты. Здѣсь слѣдуетъ однако подчеркнуть, что уже степень дисперсности многихъ ядовъ иногда опредѣляетъ величину ихъ токсичности. Траубе показалъ, что чѣмъ бóльшія коллоидныя частицы образуетъ данный оксинъ съ антитоксиномъ, тѣмъ безвреднѣе для животныхъ его соединеніе съ этимъ антитоксиномъ. Если мы имѣемъ рядъ ядовъ или токсиновъ, то тѣ изъ нихъ, которые сами по себѣ образуютъ ультрамикроскопическія коллоидныя частицы, всегда являются наиболѣе токсичными; за ними слѣдуютъ яды, образующіе микроскопическія партикулы; и наконецъ токсины и яды, которые даютъ въ растворахъ видимыя коллоидныя группировки, представляются наименѣе ядовитыми (I. Traube, Deutsche mediz. Wochenschr., **38**, Heft. 31, S. 1441, *1912*). Очевидно, токсичность ядовъ отчасти опредѣляется скоростью диффузіи и способностью ихъ проникать черезъ различныя плёнки и мембраны въ организмѣ. Сравн. работу М. Якоби: Biochem. Zeit., **39**, H. 1 — 2: стр. 73, *1912*.

[2]) и [3]) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte, **75**, H. 4, стр. 425, *1913*.

свойство и отличаетъ токсины отъ алкалоидовъ и кристаллическихъ ядовъ.

2) Всѣ антитоксины представляютъ собой глобулинъ [1]), обладающій свойствомъ адсорбировать въ нормальныхъ условіяхъ соотвѣтствующій ему токсинъ и не адсорбирующій въ тѣхъ же условіяхъ другіе токсины. Какъ бѣлки, антитоксины амфотерны и въ частности способны реагировать подобно слабымъ кислотамъ.

3) Взаимодѣйствіе токсиновъ съ антитоксинами протекаетъ въ трехъ фазахъ: 1) адсорбція токсина и антитоксина другъ другомъ (или общее ихъ физическое сближеніе), при которой ядовитость токсина не измѣняется; 2) химическая реакція (нейтрализація), при которой токсинъ и антитоксинъ образуютъ неядовитое солеобразное соединеніе, расщепляющееся при дѣйствіи кислотъ и щелочей; 3) глубокое химическое измѣненіе солеобразнаго соединенія токсина съ антитоксиномъ, которое или протекаетъ интрамолекулярно или же обусловливается вліяніемъ молекулъ окружающей среды. Въ результатѣ получается продуктъ, который уже не расщепляется кислотами и щелочами.

4) Специфичность антитоксина опредѣляется физическимъ состояніемъ его коллоидныхъ частицъ: ихъ поверхностью, величиной, массой, электрическимъ состояніемъ и, быть можетъ, конфигураціей молекулъ или ихъ числомъ въ данной коллоидной частицѣ. Только физическое „состояніе“ антитоксина отличаетъ его отъ нормальныхъ глобулиновъ, пассивно относящихся ко всѣмъ безъ исключенія токсинамъ.

5) Специфичность антитоксина опредѣляется его первичной фазой: адсорбціей или физическимъ сближеніемъ реагирующихъ компонентовъ; глобулинъ, только адсорбированный даннымъ токсиномъ, уже представляетъ собой соотвѣтствующій антитоксинъ [2]).

---

[1]) Даже антитѣла нейтральныхъ жировъ иммунной сыворотки отнюдь не связаны съ ея жиролипоидной фракціей, растворимой въ эфирѣ; подобно всѣмъ вообще антитѣламъ иммунныхъ сыворотокъ они представляютъ собой бѣлковыя вещества. Мухъ: Beiträge zur Klinik der Infektionskrankheiten und zur Immunitätsforschung, 1, H. 1; 51, *1913*.

[2]) Какъ извѣстно, антитоксинъ можетъ быть легко выдѣленъ изъ его соединенія съ токсиномъ, напр., при дѣйствіи кислотъ. При этомъ онъ сохраняетъ всѣ свои біологическія свойства. Очевидно, диссоціація соединеній токсина и антитоксина проходитъ въ обратномъ порядкѣ черезъ тѣ же фазы,

6) Процессъ біологической нейтрализаціи токсина антитоксиномъ представляетъ собой съ химической стороны нейтрализацію слабаго органическаго основанія слабой органической кислотой амфотернаго характера.

4. Частичный синтезъ антитоксиновъ [1]).

Мы уже показали, что послѣ адсорбціи токсина глобулиномъ химическая реакція между ними становится фактически неизбѣжной. Въ результатѣ образуется біологически нейтральное соединеніе антитоксина, которое въ дальнѣйшемъ мы будемъ для

которыя наблюдаются и при ихъ образованіи; сперва разрушается химическая связь между токсиномъ и антитоксиномъ, но оба вещества еще сохраняютъ нѣкоторое время физическую связь: они адсорбированы другъ другомъ. Вотъ почему регенерированный антитоксинъ не измѣняетъ особаго физическаго состоянія своихъ коллоидныхъ частичекъ, то есть остается антитоксиномъ.

[1]) Въ 1894 — 1895 году Смирновъ наблюдалъ, что при дѣйствіи постояннаго тока въ 80 милліамперовъ въ теченіе 16—18 часовъ дифтерійный токсинъ не только терялъ свои ядовитыя свойства, но даже получалъ способность излечивать животныхъ зараженныхъ дифтерійнымъ бацилломъ (Smirnow. Berl. Klin. Wochenschr. *1894*, 683; тамъ же, *1895*, 645 и 676). Создавалось впечатлѣніе, что подъ вліяніемъ электрическаго тока дифтерійный токсинъ превращается въ антитоксинъ дифтерита; въ дѣйствительности дифтерійный токсинъ есть бульонный фильтратъ дифтерійной разводки и, какъ таковой, содержитъ, между прочимъ, хлористый натрій. Marmier доказалъ, что при электролизѣ дифтерійнаго „токсина" образуются, какъ и слѣдовало ожидать, кислородныя соединенія хлора, обладающія энергичными окислительными свойствами; они то и разрушаютъ токсинъ in vitro и in vivo, подобно всѣмъ другимъ окислителямъ.

Арсонваль и Шаренъ подвергали дифтерійный токсинъ въ теченіе 15 мин. дѣйствію перемѣнныхъ токовъ съ 225000 перерывовъ въ секунду; авторы расчитывали исключить этимъ путемъ химическій процессъ, протекающій при электролизѣ токсина. Они наблюдали, что обработанный этимъ путемъ токсинъ можетъ быть впрыснутъ морскимъ свинкамъ въ количествѣ 2 и даже 2,5 куб. сант. безъ вреда для животныхъ (Arsonval et Charrin, C. R., *1896*, Février). Marmier доказалъ, однако, что указанное ослабленіе токсина обусловливается здѣсь отнюдь не „быстротой молекулярныхъ колебаній", какъ думали Арсонваль и Шаренъ, а дѣйствіемъ высокой температуры. Улучшивъ систему охлажденія, Marmier показалъ, что опытныя животныя погибаютъ одинаково съ контрольными, получавшими токсинъ не подвергавшійся дѣйствію токовъ.

Сравн. затѣмъ работу Carrel и его сотрудниковъ о посѣвахъ патогенныхъ бациллъ на живой ткани in vitro и работу Рейтера, изучавшаго при этомъ процессѣ механизмъ образованія различныхъ антитѣлъ. H. Reiter. Zeit. für Immunitätsfor. Orig., **18**, H. **1**, стр. 56, *1913*.

краткости обозначать символомъ $T_m A_n$ (гдѣ T токсинъ; A—ему соотвѣтствующій антитоксинъ; m число молекулъ T и n число—A; кромѣ того, обозначимъ глобулинъ черезъ G). Соединеніе токсина съ антитоксиномъ представляетъ собой продуктъ прямого присоединенія этихъ веществъ, что и выражается нашей формулой $T_m A_n$. Въ самомъ дѣлѣ, соединеніе это является своеобразнымъ продуктомъ, въ которомъ роль основанія выполняетъ токсинъ (см. выше). Достаточно чистые токсины, какъ извѣстно, не содержатъ металловъ; и тогда ихъ основность опредѣляется какой-нибудь азотистой группой; а всѣ азотистыя основанія при образованіи солей непосредственно присоединяютъ кислоту, безъ выдѣленія воды или другихъ соединеній. Слѣдовательно, нейтрализація токсина антитоксиномъ выражается реакціей присоединенія: $mT + nA = T_m A_n$.

Какъ извѣстно, соединеніе $T_m A_n$ при дѣйствіи кислотъ (Моргенротъ) или щелочей (Витторіо Скаффиди) легко расщепляется на компоненты. Токсинъ и антитоксинъ отличаются другъ отъ друга цѣлымъ рядомъ физическихъ и химическихъ свойствъ (скорость диффузіи, отношеніе къ окисляющимъ веществамъ и высокой температурѣ, растворимость, отношеніе къ специфическимъ преципитинамъ и вообще къ выпадающимъ изъ совмѣстнаго раствора веществамъ, къ бѣлымъ кровянымъ тѣльцамъ и т. д.). Так. образомъ, ихъ можно легко раздѣлять другъ отъ друга различными путями. Подвергая напр. полученный нами растворъ токсина и антитоксина дифтерита фильтраціи черезъ желатину, мы легко можемъ раздѣлить эти вещества: токсинъ диффундируетъ значительно быстрѣе и потому перейдетъ въ фильтратъ; въ то время какъ антитоксинъ останется на фильтрѣ и отчасти въ порахъ желатины.

Дѣйствуя хлорной известью на смѣсь токсина и антитоксина яда кобры, мы разрушимъ токсинъ въ то время какъ антитоксинъ останется безъ измѣненія. Напротивъ того, нагрѣвая ту-же смѣсь до 68° или подвергая кипяченію короткое время смѣсь яда bac. pyocyaneus и его антитоксина, мы въ обоихъ случаяхъ разрушимъ антитоксинъ, но оставимъ токсинъ неизмѣненнымъ [1]).

---

[1]) Вассерманъ: Zeit. für Hyg., **22**, 312, *1896*. Токсинъ и антитоксинъ яда кобры являются для количественнаго изслѣдованія наиболѣе подходящимъ объектомъ: токсинъ даетъ кристаллическое соединеніе съ соляной кислотой (очевидно хлоргидратъ). Затѣмъ, какъ свободный токсинъ, такъ и его соль даютъ съ лецитиномъ весьма характерныя соединенія. При дѣйствіи соляной

Изъ смѣси токсина и антитоксина столбняка мы можемъ удалить токсинъ при помощи бѣлыхъ кровяныхъ тѣлецъ морской свинки, суспендированныхъ въ смѣси; т. к. эти тѣльца легко адсорбируютъ токсинъ, но не трогаютъ антитоксина [1]).

кислоты $T_m A_n$ количественно расщепляется на компоненты. Дѣйствіе токсина (кобрагемолизинъ) можно наблюдать in vitro (гемолизъ крови). Лабораторное изготовленіе даннаго антитоксина вызвало бы не малый интересъ въ виду того, что при иммунизаціи ядомъ кобры гибнетъ болѣе 30% лошадей, а сама обработка продолжается въ теченіе 16 мѣсяцевъ. Въ то-же время отъ укусовъ кобры погибаетъ, особенно въ Индіи, не мало жертвъ. Къ сожалѣнію, не смотря на запросы, мы до сихъ поръ еще не могли получить яда кобры.

Отмѣтимъ здѣсь весьма характерный фактъ, который подтверждаетъ справедливость нашихъ общихъ выводовъ съ новой стороны: при дѣйствіи HCl на токсинъ яда кобры образуется „модификація токсина“ (конечно, соль), которая даетъ своеобразное соединеніе съ лецитиномъ; она ядовита, но не реагируетъ съ антитоксиномъ свободнаго яда, при нейтрализаціи она превращается въ первоначальную форму, т. е., въ свободное основаніе (Моргенротъ: Berl. Klin. Wochenschr. *1905*, 50; Zeit. zur Eröffnung der pathol. Inst. Berlin. *1906*; Handbuch der Biochemie, **11**, стр. 366, *1910*). Слѣдовательно, модифицированный токсинъ сохраняетъ первоначальную молекулу безъ измѣненія. Если бы специфичность антитоксиновъ обусловливалась химическими функціями, то „модифицированный“ токсинъ съ неизмѣнившейся молекулой (соль) долженъ былъ бы реагировать одинаково съ антитоксиномъ первоначальной формы (свободнаго основанія).

Слѣдуетъ еще замѣтить, что хлоргидратъ яда кобры — въ противоположность хлоргидратамъ большинства токсиновъ — ядовитъ.

[1]) Э. Вольфъ. Zeitschrift für Immunitätsfor. und exper. Therapie I. Tl. **18**. стр. 562; сравн. полемическую статью того-же автора: Zeit. für Imm. Orig, Bd. **19**, H. 4, стр. 467, *1913*. Сравн. затѣмъ работу Никанорова, пытавшагося раздѣлить дифтерійный ядъ и противоядіе съ помощью уксуснокислой мѣди („Врачъ“, *1896*, № 31); работу Сальковскаго (Berl. Klin. Wochenschr., *1898*, № 25), установившаго, что салициловый алдегидъ при продолжительномъ соприкосновеніи съ дифтерійнымъ токсиномъ уничтожаетъ ядовитое дѣйствіе послѣдняго въ весьма значительной степени, но не оказываетъ вліянія на антитоксинъ; и работу И. Бомштейна, подтвердившаго наблюденія Сальковскаго („Дифтерійный токсинъ и антитоксинъ въ животномъ организмѣ“, стр. 206, *1898* Москва). Сравн. затѣмъ работы Giovanni Marenghi (Centralblatt für Bakt. und Parasitenk., *1897*, **22**, №№ 18 и 19) и Дзержговскаго (Архивъ біолог. наукъ Инст. Эксперим. Мед., *1898*, **6**, вып. 4). Какъ извѣстно, нагрѣваніе въ предѣлахъ 55° — 60° уничтожаетъ ядовитое дѣйствіе дифтерійнаго токсина, но не вліяетъ на антитоксическую силу сыворотки; Marenghi нагрѣвалъ біологически нейтральную смѣсь дифтерійнаго токсина и лѣчебной сыворотки при 60° около двухъ часовъ и затѣмъ приливалъ 10-кратную смертельную дозу свѣжаго яда; впрыскиваніе новой смѣси морскимъ свинкамъ не вызывало смерти животнаго, слѣдовательно и

Особенно интересныя наблюденія сдѣланы были въ новѣйшее время Эдгардомъ Цунцъ (Zunz) [1]. Авторъ показалъ, что гидратъ окиси алюминія обладаетъ способностью поглощать дифтерійный токсинъ, но не трогаетъ его противоядія (антитоксина). Аналогично ведетъ себя животный уголь: легко адсорбируя дифтерійный токсинъ, онъ пассивно относится, какъ къ его антитоксину, такъ и къ соединенію T_m A_n. Талькъ адсорбируетъ только лишь тетаническій токсинъ; кремнеземъ („инфузорная земля")—только антитоксинъ столбняка. Щелочная среда повышаетъ способность адсорбціи у кремневой кислоты и у гидрата окиси аллюминія.

Дѣйствуя животнымъ углемъ или гидратомъ окиси алюминія на кислую или щелочную смѣсь токсина и антитоксина дифтерита, мы удалимъ T, въ то время какъ A останется въ растворѣ. Съ помощью талька можно изолировать антитоксинъ столбняка и т. д.

при нагрѣваніи біологически нейтральной смѣси при 60° токсинъ разрушается, въ то время какъ антитоксинъ остается безъ измѣненія; къ противоположному результату пришелъ Дзержговскій (Объясненіе этого противорѣчія И. Бомштейномъ см. тамъ же, стр. 188). Намъ представляется, что противорѣчіе въ наблюденіяхъ Marenghi и Дзержговскаго опредѣляются прежде всего различной давностью изготовленія исходной смѣси, подвергавшейся нагрѣванію; т. к., свѣжая смѣсь въ противоположность соединенію токсина съ антитоксиномъ легко раздѣляется на компоненты даже при помощи физическихъ методовъ. Далѣе, здѣсь слѣдуетъ упомянуть работу Вассермана (Deutsche medic. Wochenschrift, *1904*, № 21), раздѣлявшаго столбнячный ядъ и его антитоксинъ въ организмѣ животнаго съ помощью адреналина; аналогичную работу Ру (Ann. de l'Inst. Pasteur, *1893*, **7**, 64), раздѣлявшаго токсинъ и его антитоксинъ съ помощью больного организма (ср. также Бухнеръ Berl. Klin. Wochenschr., *1904*, № 4). Работу Vincent,—раздѣленіе съ помощью хлористаго кальція или же съ помощью специфическихъ преципитиновъ (Comptes rend. hebd. de la Soc. de Biol., *1907*, **112**, № 3); работу Отто и Сакса (Zeit. für exper. Pathol. u. Therapie, **3**) — диссоціація токсина и антитоксина при разведеніи растворовъ (сравн. также работу Беринга и Рансома Deutsche med. Wochenschr., *1898*, № 12, стр. 183. Орнштейнъ и Гунтемюллеръ пришли къ выводу, что взаимодѣйствіе токсина и антитоксина ботулинуса протекаетъ въ концентрированныхъ растворахъ полнѣе и легче, чѣмъ въ разбавленныхъ; Zeit. für Hyg. u. Infektionskrankh., **75**, H. 2, стр. 345, *1913*). Работу Белена — раздѣленіе съ помощью различныхъ окислителей: C. R., **156**, 1848; **158**, 966 *(1914)*; работу Данича — раздѣленіе съ помощью протеазы (Ann. Pasteur, **16**, 331, *1902*); Моргенрота — раздѣленіе съ помощью красныхъ кровяныхъ тѣлецъ (Berl. Klin. Wochenschr., *1903*, № 2 и сравни Ландштейнеръ: Oppenheimer's Handbuch der Biochemie **3**, стр. 387, *1910* и Donath-Landsteiner Zeitschr. f. Klin. Med., **58**, 173, *1905*).

[1]) Zeit. für Immunitätsfor. Originale, H. 3, **19**, 326, *1913*.

Нашъ общій процессъ превращенія глобулина нормальной сыворотки въ различные антитоксины можно было бы выразить съ помощью слѣдующей схемы:

1) $mT + nG = mT, nG$ (адсорбція)

2) $mT, nG = T_m\ G_n$; $G = A$; $T_m\ G_n = T_m\ A_n$.

3) $T_m\ A_n + HCl = mT + nA + HCl$.

Въ настоящей статьѣ будетъ описана первая существенная половина даннаго процесса: превращеніе смѣси глобулина и токсина въ соединеніе $T_m\ A_n$ и затѣмъ расщепленіе послѣдняго на компоненты. Вопросу изоляціи антитоксиновъ и его лѣчебнымъ функціямъ будетъ посвящена особая статья.

Глобулинъ, адсорбированный даннымъ токсиномъ, превращается въ соотвѣтствующій антитоксинъ. Слѣдовательно, для осуществленія процесса $nG = nA$ достаточно вызвать адсорбцію даннаго токсина глобулиномъ. Какъ извѣстно, адсорбція коллоидовъ опредѣляется прежде всего температурой процесса и природой окружающей среды. Присутствіе постороннихъ молекулъ можетъ измѣнять электрическое состояніе системы, величину и массу частицъ, число и конфигурацію молекулъ въ этихъ частицахъ или же оно будетъ вліять на поверхностную пленку коллоидныхъ частичекъ; вотъ почему постороннія вещества могутъ замедлять, ускорять и даже вызывать адсорбцію коллоидовъ. Аналогично могутъ дѣйствовать и свѣтовые лучи.

Первоначально мы попытались вызвать адсорбцію токсина глобулиномъ сыворотки путемъ прямого нагрѣванія ихъ общаго раствора до 37°—60°.

Если бы эти попытки удались, то-есть токсинъ былъ бы адсорбированъ глобулиномъ и вслѣдъ затѣмъ между ними произошла бы неизбѣжная химическая реакція (см. выше), то исходная токсичная смѣсь превратилась бы въ безвредное соединеніе $T_m\ A_n$; а затѣмъ при дѣйствіи кислотъ или щелочей, соединеніе это распалось бы на компоненты: $T_m\ A_n = mT + nA$.

Опытъ показалъ, что данный процессъ удается осуществить прямымъ нагрѣваніемъ лишь въ рѣдкихъ случаяхъ. Такъ, при прямомъ нагрѣваніи стафилолизина (токсина патогеннаго стафилококка) съ сывороткой кролика до 60° въ теченіе нѣсколькихъ часовъ глобулинъ этой сыворотки превращается въ антитоксинъ стафилолизина. Результатъ превращенія легко контролировать in vitro: при дѣйствіи свободнаго токсина на кровяные шарики

выдѣляется гемоглобинъ; безцвѣтный растворъ окрашивается при этомъ въ интенсивный красный цвѣтъ (гемолизъ). Нагрѣтый съ глобулиномъ, стафилолизинъ теряетъ способность гемолизировать кровь; но если этотъ нагрѣтый растворъ слабо подкислить соляной кислотой ($N/_{100}$ HCl), то біологически нейтральное соединеніе $T_m\ A_n$, какъ и слѣдовало ожидать, расщепляется на компоненты [1]); стафилолизинъ регенерируется, вслѣдствіе чего растворъ пріобрѣтаетъ свое прежнее гемолитическое свойство (см. ниже протоколы опытовъ).

Вѣроятно, мегатеріумъ-лизинъ будетъ вести себя аналогично стафилолизину. Напротивъ того, дифтерійный токсинъ не измѣняется при нагрѣваніи съ лошадиной сывороткой. Мы безуспѣшно нагрѣвали эти вещества до 37°, 40°—45° и даже до 50°—60°. При высокой температурѣ нами наблюдалась частичная или полная инактивація токсина; однако, это явленіе было связано, по всѣмъ вѣроятіямъ, съ разрушеніемъ молекулъ самого токсина, потому что полученный растворъ при дѣйствіи кислотъ не измѣнялся: регенераціи свободнаго токсина не наступало. Можно, однако, допустить, что дифтерійный токсинъ даетъ при нагрѣваніи съ нормальной сывороткой соединеніе $T_m\ A_n$, которое затѣмъ при высокой температурѣ (50°—55°) претерпѣваетъ глубокое химическое измѣненіе (сравни выше третью фазу взаимодѣйствія токсиновъ и антитоксиновъ).

Итакъ, чтобы разрѣшить поставленный вопросъ, предстояло измѣнить среду процесса. Намъ казалось необходимымъ найти особые „катализаторы“, которые обладали бы способностью, не разрушая молекулъ глобулина и токсина, или измѣнять ихъ поверхностное натяженіе или поражать поверхностную пленку коллоидныхъ частицъ и тѣмъ самымъ способствовать ихъ адсорбціи другъ другомъ; или же мы должны были найти химически пассивныя вещества, которыя измѣняли бы электрическое состояніе данной системы и тѣмъ самымъ способствовали бы адсорбціи коллоидовъ. Руководясь этой посылкой, какъ рабочей гипотезой,— мы значительно ограничили эмпирическую сторону нашей работы. Въ качествѣ веществъ, которыя должны были, по нашему предположенію, измѣнять состояніе поверхности данныхъ коллоидовъ, мы воспользовались іодомъ и сѣроуглеродомъ. Этотъ вы-

---

[1]) При подкисленіи среды кровяной пигментъ, какъ извѣстно, превращается въ метамоглобинъ; но это побочное явленіе не затемняетъ нашего процесса, см. протоколы опытовъ.

боръ былъ сдѣланъ нами на основаніи не только нашей общей теоретической посылки, но и фактовъ, уже описанныхъ въ литературѣ. Такъ извѣстно, что токсинъ столбняка и дифтерита при дѣйствіи ничтожнаго количества іода превращается въ безвредное вещество, но сохраняетъ свое свойство иммунизировать животныхъ (Ферми — Перносси, Эрлихъ). Другими словами, при дѣйствіи іода, молекулы токсина не разрушаются или же разрушаются только отчасти, а тѣмъ не менѣе, токсинъ измѣняетъ свои біологическія свойства. Очевидно, іодъ или точнѣе—іодныя соединенія, попадая одновременно съ токсиномъ въ кровь животнаго, способствуютъ адсорбціи токсина глобулиномъ крови. Иначе говоря, глобулинъ сыворотки, встрѣчая токсинъ рядомъ съ іодными соединеніями, ведетъ себя подобно самому антитоксину.

Можно, однако, предположить, что іодъ (сѣроуглеродъ и многія другія вещества) вызываетъ адсорбцію токсиновъ бѣлками, которые всегда сопровождаютъ токсинъ; въ результатѣ получится соединеніе $T_m\ E_n$ [1]) (гдѣ E — бѣлокъ), аналогичное $T_m\ A_n$. Вслѣдствіе этого токсинъ сполна или отчасти потеряетъ свои токсическія свойства, но сохранитъ способность иммунизировать животныхъ; подобно тому какъ безвредное соединеніе токсина съ антитоксиномъ $T_m\ A_n$ обладаетъ этой способностью.

Опытъ вполнѣ подтвердилъ наше предположеніе. Нагрѣвая дифтерійный токсинъ съ глобулиномъ лошадиной сыворотки въ теченіе 12 часовъ до 37° въ присутствіи слѣдовъ іода, мы получили неядовитое соединеніе $T_m\ A_n$, глобулинъ котораго оказался идентичнымъ съ антитоксиномъ дифтерита.

При дѣйствіи соляной кислоты соединеніе это диссоціируется: $T_m\ A_n = mT + nA$, причемъ присутствіе въ смѣси свободнаго токсина и антитоксина было доказано нами по точно разработанному методу Моргенрота [2]).

---

[1]) Такъ напр., рицинъ теряетъ токсичныя свойства при нагрѣваніи съ бѣлками значительно скорѣе, чѣмъ при нагрѣваніи безъ бѣлковъ: Якоби. Archiv exper. Pathol., **46**. 28, S. A.

[2]) Моргенротъ и Вилланенъ. Virchov's Archiv für patol. Anatom. und für klin. Medizin, **190**, 371 — 380, *1907*. Моргенротъ доказалъ, что смѣсь свободныхъ токсина и антитоксина при интравенозной инъекціи убиваетъ животныхъ даже въ томъ случаѣ, если антитоксинъ имѣлся въ нѣкоторомъ избыткѣ; другими словами, эта смѣсь вызываетъ такой же біологическій эффектъ, какой получался бы, еслибы въ кровь животнаго токсинъ и антитоксинъ были введены отдѣльно другъ отъ друга. При инъекціи въ подкожную клѣтчатку смѣсь свободнаго токсина и антитоксина безвредна для животныхъ.

Кроликъ, получавшій эту смѣсь въ ушную вену, погибалъ; вскрытіе трупа обычно обнаруживало типичное отравленіе токсиномъ дифтерита [1]), гипертрофію и застои въ надпочечникахъ, серозный экссудатъ въ полостяхъ плевръ и т. д. Контрольные кролики, которымъ вводился исходный біологически нейтральный растворъ полученнаго нами соединенія T_m A_n (тѣмъ же путемъ и въ томъ же количествѣ), оставались жить неопредѣленно долгое время; однако, въ первые дни послѣ инъекціи мы постоянно наблюдали у нихъ незначительную потерю вѣса и затѣмъ нѣкоторую неустойчивость его и колебанія. Очевидно, этотъ біологическій эффектъ слѣдуетъ приписать протеинамъ Бухнера и вообще выдѣленіямъ микробовъ и остаткамъ ихъ обмѣна веществъ: вмѣстѣ съ токсиномъ они, какъ извѣстно, отчасти переходятъ въ растворъ. Вещества эти отнюдь не вызываютъ специфическаго отравленія.

Совершенно аналогично ведетъ себя и соединеніе T_m A_n ботулизмуса, полученное тѣмъ же путемъ; даже обнаруженныя колебанія въ вѣсѣ опытныхъ животныхъ оказались въ этомъ случаѣ менѣе значительными. Здѣсь слѣдуетъ упомянуть, что по Моргенроту и Ашеру соединеніе абрина съ его антитоксиномъ — добытымъ иммунизаціей козъ — вызываетъ у кроликовъ потерю въ вѣсѣ, доходящую до 250 гр. уже на 4 сутки послѣ опыта. (Первоначальный вѣсъ кролика 1870 гр. [2]).

Хотя іодъ вводится въ исходную смѣсь въ ничтожномъ количествѣ (концентрація I_2 — 1 : 500), однако часть молекулъ исходнаго токсина несомнѣнно разрушается [3]). Подкисленный растворъ T_m A_n регенерируетъ, конечно, лишь токсинъ, оставшійся безъ измѣненія. Кромѣ того, соляная кислота превращаетъ соотвѣтствующій эквивалентъ токсина въ неядовитую соль. Вотъ почему 1 куб. сант. исходнаго токсина послѣ обработки глобулиномъ въ присутствіи іода и подкисленія соляной кислотой (1 : 50 или 1 : 110 норм. раств.) убиваетъ кролика лишь на 9 — 10 день. При опытахъ Моргенрота и Вилланена, расщеплявшихъ соляной кислотой соединеніе T_m A_n

---

Эта двойная операція (подкожная и интравенозная инъекція) позволяетъ отличать смѣсь токсина и антитоксина отъ чистаго токсина.

[1]) См. С. Абрамовъ: Zeit. für Immunitätsforschung, **15**. H. 1, стр. 20, *1912*.

[2]) Centralblatt für Bacteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankheiten. Originale, 1 Abteilung, **59**, 510, *1911*.

[3]) Окраска іода исчезаетъ уже по истеченіи нѣсколькихъ минутъ.

дифтерита, смѐрть кролика наступала иногда на 6, 7 или 9 день. Антитоксинъ этого соединенія былъ добытъ, конечно, путемъ иммунизаціи.

Само собой разумѣется, что растворы исходныхъ веществъ (токсинъ и глобулинъ, или сыворотка) должны обладать нейтральной реакціей. Какъ показалъ Моргенротъ, соединенія T_m A_n въ кисломъ растворѣ не образуются; они не могутъ существовать и въ щелочномъ растворѣ. Первоначально мы нерѣдко получали отрицательный результатъ, потому что не слѣдили за характеромъ реакціи исходныхъ растворовъ. Часто приходится нейтрализовать лошадиную сыворотку соляной кислотой при помощи лакмуса. Нейтрализація должна производиться при 37° въ теченіе нѣсколькихъ дней. Нерѣдко нейтрализованная сыворотка при стояніи въ теченіе 5 — 20 часовъ снова пріобрѣтаетъ щелочную или кислую реакцію. Иногда 25 куб. сант. сыворотки требуютъ при нейтрализаціи 8 куб. сант. $N/10$ раствора HCl.

Правильно поставленный опытъ даетъ всегда положительный результатъ: глобулинъ сыворотки превращается въ антитоксинъ дифтерита. Теоретически слѣдовало ожидать, что подобно іоду будетъ дѣйствовать хлоръ, сѣроуглеродъ, трехлористый іодъ, іодо-іодистый калій, эозинъ (въ темнотѣ или при освѣщеніи), мочевина, тіомочевина и мн. др. вещества. Къ этому выводу неизбѣжно приводятъ данныя литературы въ связи съ нашими выводами. Мы судимъ о „разрушеніи“ молекулъ токсина только по его біологическимъ свойствамъ. Это „разрушеніе“ наступаетъ при дѣйствіи всевозможныхъ агентовъ. Но не слѣдуетъ забывать, что при дѣйствіи антитоксиновъ и большинства кислотъ происходитъ, равнымъ образомъ, полное уничтоженіе токсическихъ свойствъ исходнаго яда; и тѣмъ не менѣе молекулы яда остаются въ цѣлости, онѣ могутъ быть регенерированы при дѣйствіи ничтожнаго количества кислотъ или щелочей или же при нейтрализаціи; причемъ ихъ первоначальныя біологическія свойства возобновляются цѣликомъ, и безъ измѣненій.

Въ солнечномъ свѣтѣ, въ присутствіи „фотодинамическихъ“ соединеній, какъ напр., слѣдовъ эозина — токсинъ дифтерита „инактивируется“, то есть становится безвреднымъ. Это измѣненіе токсина протекаетъ одинаково и въ темнотѣ, если эозинъ присутствуетъ въ достаточномъ количествѣ. Происходитъ ли при этомъ разрушеніе молекулъ токсина, мы не знаемъ. Въ этомъ частномъ случаѣ нельзя допустить, что подобно соединеніямъ іода.

эозинъ самъ по себѣ способствуетъ адсорбціи токсина глобулиномъ крови и въ результатѣ при инъекціяхъ заставляетъ этотъ глобулинъ реагировать одинаково съ антитоксиномъ, такъ какъ инактивація токсина эозиномъ (въ противоположность инактиваціи соединеніями іода) требуетъ значительнаго времени. Инъекція свѣже приготовленной смѣси убиваетъ животныхъ, какъ чистый токсинъ. Слѣд. эффектъ опредѣляется въ данномъ случаѣ реакціей, медленно протекающей еще in vitro. Возможно, однако, что смѣсь эозина и токсина даетъ при стояніи какое нибудь вещество, которое при инъекціяхъ съ токсиномъ дѣйствуетъ также, какъ и соединенія іода. Кромѣ того, мы уже упоминали, что токсины всегда сопровождаются бѣлками и нерѣдко — глобулинами. Не исключается поэтому, что эозинъ способствуетъ образованію соединеній токсина съ этими бѣлками — T_m E_n, соединеній вполнѣ аналогичныхъ T_m A_n.

Мы попробовали замѣнить іодъ сѣроуглеродомъ, такъ какъ CS_2 не растворяется въ водѣ и легко удаляется изъ эмульсій количественно. Мы взбалтывали на болтушкѣ смѣсь лошадиной сыворотки и дифтерійнаго токсина съ незначительнымъ количествомъ CS_2 при нормальной температурѣ въ теченіе 2—3 часовъ. Въ результатѣ получалась молочно-бѣлая эмульсія, которая первоначально нагрѣвалась нами при 37°, затѣмъ сѣроуглеродъ удалялся in vakuo при нормальной температурѣ, а остающійся растворъ подкислялся соляной кислотой. При соблюденіи обычныхъ условій осторожности, намъ удалось установить, что сѣроуглеродъ разрушаетъ молекулы токсина даже въ томъ случаѣ, если исходную смѣсь не подвергать предварительному нагрѣванію. Теряя свои біологическія свойства подъ вліяніемъ CS_2, токсинъ становится вполнѣ безвреднымъ для животныхъ. Однако, полученный растворъ при дѣйствіи соляной кислоты или ѣдкой щелочи не регенерируетъ даже слѣдовъ токсина. Слѣдовательно, исходный токсинъ былъ химически измѣненъ сѣроуглеродомъ. Можно, однако, допустить, что токсинъ и глобулинъ даютъ въ присутствіи CS_2 біологически нейтральное соединеніе T_m A_n, которое затѣмъ подъ вліяніемъ того же CS_2 быстро претерпѣваетъ глубокое химическое измѣненіе, наступающее согласно третьей фазѣ (ср. выше). Частичное химическое дѣйствіе свободнаго іода на токсинъ характеризуется, какъ мы уже упоминали, исчезновеніемъ іодной окраски; дѣйствіе CS_2 можно обнаружить по сильному запаху сѣроводорода и какихъ-то сѣрнистыхъ соединеній. Обла-

дая свойствомъ разрушать или измѣнять поверхностную пленку коллоидныхъ частичекъ, такія вещества, какъ свободный іодъ и сѣроуглеродъ, должны, конечно, дѣйствовать и на молекулы этихъ коллоидовъ.

Вотъ почему мы перешли къ поискамъ катализаторовъ, которыя, представляя собой химически инертныя вещества, измѣняли бы поверхностное натяженіе или электрическое состояніе данной системы и, такимъ образомъ, могли бы способствовать адсорбціи токсина глобулиномъ. Къ такимъ веществамъ можно было отнести прежде всего минеральныя соли [1]). Тѣмъ болѣе, что адсорбцію коллоидовъ другъ другомъ можно по существу разсматривать или—какъ первый этапъ въ процессѣ высаливанія, точнѣе, коагуляціи неоднородныхъ частичекъ или — адсорбція есть неполная коагуляція, потому что коагуляція неизбѣжно сопровождается предварительной адсорбціей химически однородныхъ коллоидныхъ частицъ [2]). Сложный механизмъ коагуляціи коллоидовъ

---

[1]) Нейссеръ и Фридеманъ принимаютъ, что іоны солей, въ частности поваренной соли, вызываютъ „перезарядку“ бѣлковыхъ веществъ, какъ амфотерныхъ электролитовъ. Это естественное допущеніе легко объясняетъ цѣлый рядъ явленій. Такъ при дѣйствіи раствора бѣлка (преципитиногенъ) на его специфическое антитѣло (преципитинъ), которое получается при иммунизаціи животныхъ противъ этого бѣлка, выпадаетъ, какъ извѣстно, осадокъ, такъ назыв. преципитатъ. Даже растворы исходнаго бѣлка 1 : 50000 даютъ вѣсомые осадки преципитата. Это явленіе нельзя понимать, какъ нейтрализацію противоположно заряженныхъ коллоидныхъ партикуловъ даннаго бѣлка и его антитѣла, — нейтрализацію, сопровождающуюся измѣненіемъ поверхностнаго натяженія системы и потому — выпаденіемъ осадка, такъ какъ нейтрализація коллоида требуетъ электрохимически эквивалентнаго количества другого коллоида (Пиктонъ и Линднеръ. Journ. of the Chem. Soc., *1897*; Lottermoser, „Anorganische Colloide“ Stuttgart, *1901*. Бильцъ: Zeit. für physik. Chemie, *1904*). Выше мы упоминали, что ничтожнѣйшее количество исходнаго бѣлка даетъ уже вѣсомый осадокъ. Нейссеръ и Фридеманъ объясняютъ этотъ фактъ перезарядкой коллоидныхъ партикуловъ, наступающей въ присутствіи іоновъ NaCl. И дѣйствительно, еще *Jans* указывалъ на большое значеніе поваренной соли при иммунныхъ реакціяхъ (Zeit. für Hyg., *1902*). Нейссеръ и Фридеманъ имѣли растворы различныхъ коллоидовъ, которые отдѣляли осадки лишь послѣ прибавленія ничтожнаго количества солей, причемъ эти соли въ данномъ количествѣ сами по себѣ не вызывали безъ коллоидовъ никакихъ осажденій.

[2]) Мы отнюдь не склонны сколько-нибудь настаивать на реальной цѣнности этихъ рабочихъ гипотезъ. Онѣ послужили намъ лишь направляющей нитью и позволили совершенно избѣжать эмпирической постановки опытовъ.

становится иногда, благодаря предварительно наступающей опалесценціи раствора, доступнымъ непосредственному наблюденію.

Конечно, искомая соль должна: 1) обладать нейтральной реакціей (потому что токсинъ реагируетъ съ антитоксиномъ лишь въ нейтральной средѣ); 2) быть безвредной для животныхъ (иначе результаты опытовъ было бы трудно контролировать); 3) легко получаться въ чистомъ состояніи.

Поэтому мы и остановились на хлористомъ натріѣ. Опытъ вполнѣ подтвердилъ наши ожиданія. Оказалось, что токсины въ присутствіи поваренной соли весьма быстро адсорбируются глобулиномъ сыворотки; причемъ послѣдній превращается въ соотвѣтствующій антитоксинъ.

Такъ напримѣръ растворъ токсина ботулизмуса и лошадиной сыворотки, содержащій 6% поваренной соли, превращается въ нейтральное соединеніе токсина съ антитоксиномъ $T_m A_n$ уже черезъ 4 часа при нормальной температурѣ [1]). При подкисленіи раствора соляной кислотой до N/50 общаго содержанія HCl соединеніе это весьма гладко расщепляется на компоненты:

$$T_m A_n = mT + nA.$$

Спеціально поставленный опытъ показалъ, что при расщепленіи $T_m A_n$ токсинъ и антитоксинъ регенерируются въ количествѣ значительно большемъ 50% отъ исходнаго количества. Весьма вѣроятно, что этотъ процессъ протекаетъ до конца и при этомъ не сопровождается побочными реакціями.

Аналогично получается антитоксинъ дифтерита. Слѣд. 4 опыта наглядно демонстрируютъ данный процессъ:

Опытъ 1. Токсинъ дифтерита при стояніи въ термостатѣ при 37°, въ теченіе 36 часовъ въ присутствіи 6% хлористаго натрія не разрушается и даже не ослабляется; онъ сохраняетъ цѣликомъ свое специфическое дѣйствіе на организмъ животныхъ.

Опытъ 2. Въ тѣхъ же условіяхъ, но въ присутствіи лошадиной сыворотки токсинъ становится совершенно безвреднымъ (интравенозная инъекція), превращаясь въ свое солеобразное соединеніе $T_m A_n$. При этомъ антитоксинъ образуется изъ глобулина сыворотки.

---

[1]) Отмѣтимъ попутно, что по Орнштейну и Гунтемюллеру взаимодѣйствіе токсина и антитоксина ботулинуса протекаетъ полнѣе и легче въ растворѣ поваренной соли: Zeit. für Hyg. u. Infektionskrankh., **75**, H. 2, стр. 345, *1913*.

Опытъ 3. При подкисленіи раствора, полученнаго въ опытѣ 2, соединеніе $T_m A_n$ расщепляется на компоненты. Смѣсь становится попрежнему ядовитой; она убиваетъ животныхъ при интравенозной инъекціи, но безвредна при введеніи её въ подкожную клѣтчатку. Именно эта двойная операція представляетъ собой методъ доказательства того, что въ испытуемомъ растворѣ мы имѣемъ смѣсь свободнаго токсина и свободнаго антитоксина (Моргенротъ).

Опытъ 4. При точной нейтрализаціи кислаго раствора смѣси токсина и антитоксина, полученной въ опытѣ 3-мъ, снова образуется неядовитое соединеніе $T_m A_n$, при этомъ вліяніе поваренной соли исключается, такъ какъ растворъ былъ предварительно разбавленъ водой до 1%-го содержанія соли [1]).

Уже одни только эти опыты, не говоря объ изоляціи свободнаго антитоксина, устанавливаютъ превращеніе нормальной лошадиной сыворотки въ сыворотку антитоксичную. Отмѣтимъ пока, что антитоксинъ ботулизмуса и антитоксинъ дифтерита были получены нами изъ одной и той же нормальной лошадиной сыворотки. Этотъ фактъ вполнѣ подтверждаетъ наши общіе выводы о природѣ антитоксиновъ и о характерѣ ихъ специфичности.

Впослѣдствіи нами будетъ доказано, что вмѣсто сыворотокъ можно пользоваться растворами глобулиновъ, предварительно изолированныхъ обычнымъ путемъ, или же глобулинами куринаго яйца и т. д.

Работа съ выдѣленіемъ свободныхъ антитоксиновъ изъ смѣси съ токсинами въ кислой или щелочной средѣ продолжается по различнымъ направленіямъ. Кромѣ того мы разсчитываемъ получить in vitro по данному методу антитоксинъ яда кобры и антиабринъ.

5. О механизмѣ образованія антитоксиновъ въ крови и молокѣ животныхъ при активной иммунизаціи.

Достигнутое нами превращеніе глобулиновъ сыворотки въ любой антитоксинъ освѣщаетъ цѣлый рядъ основныхъ вопросовъ иммунохиміи. И загадочный вопросъ о механизмѣ образованія антитоксиновъ въ крови и молокѣ животныхъ, т. е. вопросъ о меха-

---

[1]) Въ дальнѣйшихъ опытахъ мы удаляли избытокъ NaCl при помощи діализа.

низмѣ **активной имунизаціи** животныхъ, только теперь можетъ быть поставленъ на прочную почву физико-химическихъ теорій. Ниже мы рѣшили привести наше объясненіе этого процесса. Отличаясь исключительной простотой и вытекая непосредственно изъ данныхъ опыта, гипотеза наша не только стройно объясняетъ своеобразныя детали этого процесса, но и предсказываетъ факты [1]).

При иммунизаціи первая порція токсина встрѣчаетъ глобулинъ, который, какъ мы видѣли, въ присутствіи особыхъ „катализаторовъ“ легко адсорбируетъ токсины. Наше объясненіе процесса построено лишь на той гипотетической посылкѣ, что въ крови или сокахъ животнаго находятся или періодически циркулируютъ вещества, которыя, подобно іодоіодистому калію, іоду, сѣроуглероду, эозину, мочевинѣ, поваренной соли и т. д. способствуютъ адсорбціи коллоидовъ. Это единственное допущеніе представляется само по себѣ весьма вѣроятнымъ.

Въ результатѣ первая порція токсина неизбѣжно превратится, подобно реакціи in vitro, въ біологически нейтральное соединеніе, причемъ одновременно глобулинъ будетъ превращенъ въ антитоксинъ: $\mathrm{m}T + \mathrm{n}G = T_{\mathrm{m}} A_{\mathrm{n}}$.

Реакція крови или соковъ животнаго періодически мѣняется; она бываетъ нейтральной, основной или кислой. Соединеніе токсина съ антитоксиномъ въ кислой или щелочной средѣ весьма быстро расщепляется на компоненты. Мы получимъ:

$$T_{\mathrm{m}} A_{\mathrm{n}} = \mathrm{m}T + \mathrm{n}A.$$

---

[1]) Въ организмѣ животнаго ничтожная (не смертельная) доза токсина вызываетъ образованіе специфическаго антитоксина. При повторныхъ инъекціяхъ малыхъ дозъ количество антитоксина повышается и мало-по-малу животное становится нечувствительнымъ или „иммуннымъ“ къ данному яду. Процессъ протекаетъ своеобразно. Каждая порція введеннаго токсина первоначально весьма быстро понижаетъ количество уже имѣвшагося антитоксина: затѣмъ на 2 или 4 день количество антитоксиновъ значительно повышается, черезъ небольшое время нѣсколько падаетъ и затѣмъ весьма долго (нѣсколько мѣсяцевъ) остается постояннымъ. Уходъ за животными, время инъекцій и характеръ питанія замѣтно отражаются на процессѣ. Въ общемъ антитоксинъ образуется въ количествѣ далеко не пропорціональномъ введенному токсину. Такъ при инъекціи 1 единицы дифтерійнаго токсина организмъ лошади вырабатываетъ антитоксинъ въ количествѣ достаточномъ для полной нейтрализаціи 100000 единицъ токсина.

Рано или поздно — въ зависимости отъ питанія и физіологическихъ функцій организма—реакція среды снова окажется временно нейтральной. Тотчасъ же наступитъ образованіе соединенія $T_m A_n$. При этомъ въ соединеніе съ токсиномъ вступятъ не только молекулы антитоксина, уже появившіяся при кислой или щелочной средѣ, но по крайней мѣрѣ отчасти и новыя частицы глобулина. Въ зависимости отъ реакціи кровяной среды процессъ этотъ будетъ повторяться въ томъ же порядкѣ; и мы можемъ безъ труда представить себѣ, какъ ничтожное количество токсина будетъ переводить въ антитоксинъ весь наличный запасъ глобулина. Вотъ почему организмъ лошади при дѣйствіи одной единицы токсина реагируетъ образованіемъ 100.000 единицъ антитоксина. Этотъ загадочный, до сихъ поръ не поддававшійся объясненіямъ фактъ, нынѣ получаетъ простое объясненіе и даже логически дедуцируется. Вслѣдъ затѣмъ намъ становится понятнымъ, почему подкожныя инъекціи токсина въ присутствіи нѣкоторыхъ веществъ, какъ напр. треххлористаго іода, свободнаго іода, іодоіодистаго калія и т. д. почти совершенно безопасны для животныхъ, несмотря на то, что свойство токсина иммунизировать животныхъ въ этихъ условіяхъ не измѣняется.

Въ присутствіи указанныхъ веществъ токсинъ, какъ мы видѣли, быстрѣе адсорбируется глобулиномъ крови, превращаясь въ безвредное соединеніе $T_m A_n$; слѣдовательно, ускоряется и самый процессъ, въ результатѣ котораго животное становится нечувствительнымъ къ данному токсину. Кромѣ того, глобулинъ, энергично адсорбируя токсинъ, какъ бы защищаетъ отъ него клѣтки органовъ животнаго; другими словами, онъ функціонируетъ почти одинаково съ антитоксиномъ. Далѣе легко дедуцируется то загадочное наблюденіе (установленное цѣлымъ рядомъ авторовъ), по которому біологически нейтральный продуктъ $T_m A_n$ нерѣдко равно обладаетъ „иммунизирующей силой“: попадая въ организмъ животнаго при кислой или щелочной средѣ, соединеніе $T_m A_n$ очень быстро разложится на компоненты—$T_m A_n = mT + nA$ и слѣд. въ подходящихъ условіяхъ оно будетъ вести себя, какъ свободный токсинъ [1]).

[1]) Сравн., напр., работу А. Шалленфро: „Über die Immunisierung gegen Diphterie mit Toxin-Antitoxingemischen nach von Behring“; Wiener klinische Wochenschrift, № 39, стр. 1536, *1913*. Авторъ приходитъ къ выводу, что при иммунизаціяхъ противъ дифтерита смѣсью T и A, эта смѣсь диссоціируетъ

Процессъ иммунизаціи освѣщается нашимъ объясненіемъ съ новой стороны. Можно предсказать до опыта, что инъекціи токсина въ присутствіи нейтральныхъ солей (NaCl и друг.) будутъ болѣе цѣлесообразны. Роль реакціи крови или соковъ животнаго выясняетъ много темныхъ сторонъ. Создается возможность точно опредѣлить оптимальныя условія питанія и время повторныхъ инъекцій; другими словами, возможность вести иммунизацію наиболѣе раціональнымъ путемъ.

6. О преимуществахъ лабораторнаго полученія антитоксиновъ.

Вызывая адсорбцію токсиновъ глобулинами, мы получаемъ соединеніе $T_m A_n$, которое при подкисленіи выдѣляетъ свободный антитоксинъ рядомъ съ токсиномъ. Вещества эти, какъ мы уже видѣли, можно легко отдѣлить другъ отъ друга въ результатѣ чего будетъ изолированъ антитоксинъ, въ количествѣ эквивалентномъ исходному токсину.

Предложенный выше механизмъ активной иммунизаціи животныхъ позволяетъ значительно упростить данный процессъ. Въ самомъ дѣлѣ, то, что происходитъ при иммунизаціяхъ въ крови животныхъ, можно повторить въ пробиркѣ. Теоретически— ничтожно малое количество токсина можетъ перевести въ антитоксинъ произвольно большое количество сыворотки. Для этого необходимо лишь мѣнять своевременно характеръ реакціи. Такъ, слѣды токсина въ присутствіи значительнаго количества сыворотки и 6% NaCl дадутъ черезъ 4 часа соединеніе $T_m A_n$, въ количествѣ эквивалентномъ исходному токсину. Подкисляя полученный растворъ, мы вызовемъ реакцію $T_m A_n = mT + nA$, которая закончится приблизительно черезъ 12 часовъ; при нейтрализаціи раствора [1]) снова образуется соединеніе $T_m A_n$, — причемъ его компонентъ A будетъ отчасти появляться изъ частицъ еще не измѣнявшагося глобулина (необходимо взбалтываніе). Такимъ образомъ, послѣдовательно усредняя и подкисляя нашъ растворъ, мы переведемъ весь глобулинъ сыворотки въ антитоксинъ, соотвѣтствующій данному токсину. Избытокъ соли можно удалить діализомъ.

на компоненты; процессъ этотъ протекаетъ въ организмѣ животнаго, причемъ образующійся здѣсь свободный токсинъ и опредѣляетъ эффектъ иммунизаціи.

[1]) Соотвѣтствующіе опыты уже поставлены, но еще далеко не закончены нами.

Такого рода способы обладаютъ значительнымъ преимуществомъ передъ способомъ иммунизаціи животныхъ. Въ лабораторныхъ условіяхъ мы получаемъ возможность легко, быстро и дешево получать каждый разъ совершенно свѣжій препаратъ.

Вспомнимъ только, что трудно доступный дизентерійный антитоксинъ весьма быстро и легко (напр. при сильномъ освѣщеніи) разрушается, теряя цѣлительное свойство.

Иммунизація лошадей ядомъ кобры продолжается около 16 мѣсяцевъ; много животныхъ умираютъ при первыхъ же инъекціяхъ. А въ то же время въ Индіи и Южной Америкѣ отъ укусовъ змѣй погибаетъ ежегодно почти столько же жизней, сколько ихъ уносится при эпидеміяхъ. Мы имѣемъ возможность безъ особыхъ затратъ средствъ и времени легко получать лабораторнымъ путемъ совершенно свѣжій препаратъ и при этомъ не губить животныхъ.

Кромѣ того, антитоксинъ можетъ быть полученъ по нашему методу непосредственно изъ сыворотки паціента.

Частичный синтезъ антитоксиновъ позволяетъ намъ надѣяться въ будущемъ на широкія перспективы. Въ самомъ дѣлѣ, при активной иммунизаціи антитоксины образуются въ условіяхъ, которыя точно ограничены жизнью животнаго. Такъ, температура крови колеблется въ узкихъ предѣлахъ около 37°; окружающая среда вполнѣ точно фиксирована.

Перенося процессъ изъ организма животнаго въ лабораторію химика, мы тѣмъ самымъ открываемъ для себя новыя возможности. Въ лабораторіи можно пользоваться температурой до 60° (выше уже начинается свертываніе бѣлковъ) и не бояться такихъ веществъ, какъ свободный хлоръ, іодъ и т. д., при обработкѣ которыми мы не иммунизировали бы, а убили животное. Поэтому вполнѣ естественно ожидать, что въ лабораторныхъ условіяхъ намъ можетъ посчастливиться выдѣлить такіе антитоксины, которые въ живомъ организмѣ образоваться не могутъ: антитоксинъ или антиэндотоксинъ холеры, чумы, тифа; антитуберкулинъ, антималеинъ (сапъ), антилепринъ (проказа) и т. д.

При первой же возможности мы приступимъ къ попыткѣ полученія антитоксина холеры [1]).

---

[1]) Сравн. Л. Горовицъ: Zeit. für Immunitätsforschung. Originale, **19**, H. 1, стр. 44.

7. Токсины, алкалоиды и бѣлки. О синтезѣ веществъ, обладающихъ свойствами токсиновъ.

Алкалоиды и кристаллическіе яды, какъ извѣстно, лишены способности побуждать животныхъ къ производству соотвѣт. антитѣлъ. Это свойство до сихъ поръ еще признается привилегіей токсиновъ. Именно оно устанавливаетъ, будто бы, принципіальную границу между алкалоидами и токсинами. Мы не можемъ согласиться съ этимъ.

Данная способность въ равной мѣрѣ свойственна антигенамъ вообще, въ частности бѣлковымъ соединеніямъ и даже ихъ нѣкоторымъ производнымъ, такъ какъ нельзя усмотрѣть какой бы то ни было разницы въ характерѣ химической реакціи между токсиномъ и антитоксиномъ — съ одной стороны, бѣлкомъ и его преципитиномъ — съ другой. Подобно антитоксину преципитинъ представляетъ собой глобулинъ и образуется въ сывороткѣ животныхъ, какъ продуктъ „активной иммунизаціи“ противъ даннаго бѣлка; подобно токсину, онъ адсорбируется этимъ бѣлкомъ и затѣмъ даетъ съ нимъ нерастворимое или трудно растворимое въ водѣ солеобразное соединеніе, которое легко разлагается кислотами на компоненты. Всѣ наши основныя положенія въ области антитоксиновъ равно относятся и къ преципитинамъ. Нерастворимость въ водѣ соединенія даннаго бѣлка съ его прицитиномъ представляетъ собой единственную реакцію, которая in vitro позволяетъ обнаружить присутствіе преципитина; эта нерастворимость, очевидно, обусловливается исключительно высокимъ молекулярнымъ вѣсомъ даннаго солеобразнаго соединенія бѣлка съ бѣлкомъ; подобно этому, токсины, выдѣляющіеся своимъ высокимъ молекулярнымъ вѣсомъ, напр. абринъ, даютъ съ антитоксиномъ равнымъ образомъ нерастворимыя соединенія, выпадающія при смѣшеніи растворовъ. Выше уже было показано, что соли токсиновъ въ противоположность солямъ алкалоидовъ не ядовиты, благодаря чему алкалоиды не даютъ антиалкалоидовъ. Но это единственное различіе отнюдь не можетъ считаться принципіальнымъ. Отчасти оно, можетъ быть, опредѣляется физическимъ состояніемъ коллоидныхъ частицъ токсиновъ (см. выше), ихъ степенью проницаемости черезъ различныя пленки и мембраны, скоростью диффузіи въ различныхъ жидкостяхъ и сокахъ и т. д. Напримѣръ, высокомолекулярные аморфные алкалоиды растеній — абринъ и рицинъ

(фитотоксины по Эрлиху), обладаютъ свойствами токсиновъ; они, между прочимъ, даютъ антитѣла.

Кристаллическіе же токсины животнаго происхожденія, какъ напр. яды змѣй (кобратоксинъ даетъ съ HCl кристаллическое соединеніе) обладаютъ всѣми типичными свойствами алкалоидовъ: ихъ соли (напр. хлоргидратъ), подобно солямъ алкалоидовъ,—ядовиты, исключеніе составляетъ лишь высокомолекулярная бѣлковая (глобулиновая) соль $T_m A_n$, благодаря которой этотъ алкалоидъ не лишенъ способности иммунизировать животныхъ; кромѣ того отравленіе ядами змѣй, подобно отравленію обычными кристаллическими алкалоидами, наступаетъ безъ „инкубаціоннаго періода" и т. д.

Если бы намъ удалось найти кристаллическій алкалоидъ, соли котораго оказались бы неядовитыми или, который давалъ бы только съ глобулиномъ біологически нейтральную соль, мы безусловно получили бы возможность иммунизировать животныхъ этимъ алкалоидомъ. Онъ неизбѣжно вызвалъ бы появленіе соотв. антиалкалоида. Съ другой стороны, мы легко можемъ мыслить токсинъ, соли котораго, а въ томъ числѣ и бѣлковая соль, были бы съ нимъ одинаково токсичны. Къ такому типу токсиновъ приближается, какъ мы видѣли, ядъ кобры: біологическій эффектъ этого яда одинаковъ съ эффектомъ его хлоргидрата; сюда же относится быть можетъ и токсинъ холеры [1]), потому что онъ не обладаетъ, повидимому, способностью давать въ организмѣ животныхъ соотвѣтствующій антитоксинъ обычнаго типа [2]). Итакъ, токсины ведутъ себя одинаково съ алкалоидами. Принимая даже условную классификацію, мы убѣждаемся въ существованіи алкалоидовъ, которые обладаютъ почти всѣми свойствами токсиновъ; и наоборотъ — существуютъ токсины, почти ничѣмъ не отличающіеся въ своихъ свойствахъ отъ типичныхъ алкалоидовъ. Слѣдовательно, между токсинами и алкалоидами нѣтъ существенной границы.

Въ заключеніе отмѣтимъ, что по нашимъ выводамъ всѣ аморфные

---

[1]) Недавнія клиническія наблюденія съ предполагаемымъ антитоксиномъ холеры И. И. Мечникова не дали опредѣленнаго результата.

[2]) См. Горовицъ: Zeit. für Immunitätsfor. Originale, 19, H. 1, 44.

Или же въ условіяхъ живого организма антитоксинъ холеры образуется лишь въ ничтожной концентраціи. Въ такомъ случаѣ должно ожидать, что нашъ лабораторный способъ приведетъ къ достаточно концентрированной антихолерной сывороткѣ.

алкалоиды и яды высокаго молекулярнаго вѣса слабо основной реакціи, обладающіе свойствами коллоидовъ, явятся безспорными и типичными токсинами; ими можно будетъ иммунизировать животныхъ; они будутъ давать антитѣла; біологическій эффектъ ихъ будетъ обнаруживаться лишь по истеченіи „инкубаціоннаго періода"; большинство солей такихъ алкалоидовъ, въ томъ числѣ ихъ бѣлковыя соли, окажутся безвредными для животныхъ. Эти заключенія напрашиваются сами собой, какъ конечный итогъ нашего анализа и наблюденій. Понятно поэтому, какой высокій интересъ вызвалъ бы синтезъ этихъ алкалоидовъ: *это былъ бы синтезъ токсиновъ*.

Практическое осуществленіе его, повидимому, не вызоветъ особенныхъ затрудненій. Мы надѣемся подойти къ этой интересной задачѣ, исходя изъ какого нибудь синтетическаго кристаллизующагося алкалоида извѣстной структуры. Введя въ его частицу сопряженную связь, и вызвавъ полимеризацію соотв. продукта въ обычныхъ условіяхъ, мы должны будемъ прійти къ искомому синтетическому токсину. Первые оріентирующіе опыты мы расчитываемъ поставить съ полимеризованнымъ пипериномъ. Этотъ интересный алкалоидъ уже былъ синтетически полученъ Ладенбургомъ и Шольцемъ [1]). Въ его частицѣ имѣется *сопряженная связь*:

```
        CH2                                              CH
       /   \                                            //  \
   H2C       CH2                                     HC       C . CO
    |         |                                       ||       |      \
   H2C       CH2                                      ||       |       CH2
       \   /                                          ||       |      /
        N — CO — CH : CH — CH : CH — C                        C . CO
                                       \\                /
                                            CH
```

Полимеризація пиперина въ коллоидное вещество уже наблюдалась Маданомъ [2]). Одинаковый интересъ вызываетъ біологическое изслѣдованіе полимеризованнаго акролеинметиламина, т. е. продукта дѣйствія акролеина на метиламинъ. Зильберрадъ обозначаетъ это вещество, какъ „пиридокаучукъ" и приписываетъ ему слѣд. структуру:

$$[— CH : CH — CH_2 — N(CH_3) — CH = CH — CH_2 — N(CH_3) —]_n$$

---

[1]) Ber., **27**, 2958.

[2]) Journ. Chem. Soc., **79**, 922.

[3]) Zeit. angew. Chem., **25**, 600, *1912*.

Изслѣдованіе въ области токсиновъ и антитоксиновъ.

(2-ое сообщеніе).

Новая попытка превращенія бѣлковыхъ веществъ въ специфическіе антитоксины [1]).

И. И. Остромысленскаго и Д. И. Петрова.

Въ предыдущей статьѣ показано, что нейтрализація токсина антитоксиномъ протекаетъ въ трехъ фазахъ: 1) адсорбція, или точнѣе — физическое сближеніе реагирующихъ компонентовъ T и A, неизбѣжное въ гетерогенной средѣ; 2) химическая реакція съ образованіемъ солеообразнаго соединенія T_m A_n; и 3) глубокое химическое измѣненіе продукта T_mA_n, которое опредѣляется молекулами окружающей среды или же протекаетъ интрамолекулярно. Затѣмъ доказывалось, что функціи антитоксина выполняются исключительно бѣлковыми веществами антитоксической сыворотки, а именно ея глобулинами; специфичность антитоксиновъ есть явленіе физическаго, а не химическаго порядка; она выявляется лишь въ первой фазѣ процесса — адсорбціи реагирующихъ компонентовъ и обусловлена особымъ физическимъ состояніемъ коллоидныхъ частицъ глобулина (величина, масса, поверхностное натяженіе, электрическое состояніе, конфигурація и число молекулъ въ частицахъ и т. д.). Эти основныя положенія и выводы установлены нами, какъ путемъ анализа литературнаго матеріала, такъ и данными опыта. Мы показали также, что химическая реакція между глобулиномъ и токсиномъ, уже адсорбировавшими другъ друга, становится неизбѣжной.

Бактеріальные токсины образуются въ жидкой питательной средѣ, напримѣръ, въ бульонѣ — какъ продукты жизнедѣятельности микроорганизмовъ; процессъ образованія ихъ протекаетъ медленно и постепенно, причемъ максимальная концентрація токсина достигается лишь черезъ нѣсколько недѣль, а иногда мѣсяцевъ съ момента посѣва. Поэтому теоретически можно было ожидать, что молекулы токсина, образующіяся въ средѣ содержащей глобулинъ, будутъ адсорбироваться послѣднимъ in statu nascendi.

---

[1]) Работа эта выполнена была въ химической и химико-бактеріологической лабораторіи И. И. Остромысленскаго (Москва, Маросейка, 11; 28).

Химическая реакція, какъ мы уже видѣли, становится въ этомъ случаѣ неизбѣжной: глобулинъ, адсорбированный токсиномъ, будетъ представлять собой соотвѣтствующій антитоксинъ; мы получимъ соединеніе $T_m\ A_n$, которое при дѣйствіи кислотъ или щелочей разложится на компоненты; въ результатѣ растворъ будетъ содержать свободный антитоксинъ рядомъ съ токсиномъ. Въ качествѣ питательной среды мы остановились на лошадиной сывороткѣ, которая засѣвалась въ обычныхъ условіяхъ культурой Лефлеровской палочки (возбудитель дифтерита) или же bac. botulinus (мясное отравленіе). Получавшійся токсинъ долженъ былъ in statu nascendi адсорбироваться глобулиномъ сыворотки $_mT + {_nG} = {_mT}, {_nG}$ и затѣмъ: $_mT,_nG = T_mG_n$; здѣсь $G = A$, слѣд.: $T_mG_n = T_mA_n$; наконецъ: $T_mA_n + HCl = {_mT} + {_nA} + HCl$.

Опытъ вполнѣ подтвердилъ эти теоретическіе выводы, но въ то-же время показалъ, что данный процессъ отнюдь не протекаетъ количественно. Нѣкоторая часть токсина остается въ свободномъ состояніи, несмотря на присутствіе въ томъ же растворѣ свободнаго глобулина.

Опыты велись слѣдующимъ образомъ: сыворотка, послужившая питательной средой, освобождалась отъ бациллъ обычнымъ путемъ (центрофугированіе) и затѣмъ раздѣлялась на двѣ порціи.

Одна изъ этихъ порцій (α) въ количествѣ 2 сант. непосредственно вводилась въ ушную вену кролика серіи № 1; другая же порція (β) послѣ подкисленія соляной кислотой нагрѣвалась въ термостатѣ до 37° для того, чтобы разложить предполагавшееся въ ней соединеніе $T_m\ A_n$ на его составные компоненты T и A. Затѣмъ она вводилась, равнымъ образомъ, въ ушную вену второго кролика серіи № 2 въ томъ же количеетвѣ, какъ и порція α.

Если бы процессъ, наблюдавшійся нами, протекалъ количественно, кролики серіи № 1 должны были бы оставаться послѣ инъекціи живыми и здоровыми; въ то время какъ кролики серіи № 2 погибать отъ дифтерита [1]). Въ дѣйствительности оказалось,

---

[1]) Какъ доказалъ Моргенротъ, смѣсь свободныхъ токсина и антитоксина при интравенозной инъекціи убиваетъ животныхъ — (кроликовъ, свинокъ) даже въ томъ случаѣ, если антитоксинъ имѣется въ избыткѣ; другими словами, эта смѣсь вызываетъ такой же біологическій эффектъ, какой получился бы, если токсинъ и антитоксинъ вводились непосредственно въ кровь животнаго, независимо и отдѣльно другъ отъ друга. При подкожной инъекціи эквивалентная смѣсь токсина и антитоксина — безвредна, несмотря на кислую реакцію.

что кролики серіи № 1 оставались живыми, хотя они болѣе или менѣе значительно теряли вѣсъ [1])

Кролики же серіи № 2 при правильно поставленномъ опытѣ погибали безъ исключенія; смерть ихъ наступала уже на 9—10 день послѣ инъекціи, причемъ вскрытіе трупа позволяло обнаружить типичныя формы отравленія дифтерійнымъ токсиномъ [2]).

Такимъ образомъ, опытъ показалъ, что сыворотка, послужившая питательной средой для палочекъ Лёффлера, содержитъ свободный дифтерійный токсинъ лишь въ ничтожномъ количествѣ и, что при подкисленіи этой сыворотки количество свободнаго токсина весьма значительно увеличивается. Очевидно, часть токсина адсорбируется въ данныхъ условіяхъ глобулиномъ сыворотки; причемъ глобулинъ превращается въ антитоксинъ и въ результатѣ получается біологически нейтральное соединеніе: $T_{m} \cdot A_{n}$.

При подкисленіи же сыворотки это соединеніе распадается на компоненты $T_m A_n = {}_mT + {}_nA$, и потому ничтожное количество свободнаго токсина, имѣвшагося въ сывороткѣ, увеличивается весьма значительно.

Этотъ выводъ слѣдуетъ считать вполнѣ точно установленнымъ, такъ какъ соляная кислота сама по себѣ замѣтно понижаетъ ядовитость токсина (См. опыты Моргенрота) какъ уже упоминалось, хлоргидратъ дифтерійнаго токсина вообще не ядовитъ (Ср. предыд. сообщеніе).

Итакъ, нашъ теоретическій выводъ подтвердился опытомъ: глобулинъ сыворотки адсорбируетъ токсинъ in statu nascendi, превращаясь въ соотвѣтствующій антитоксинъ; однако, часть токсина остается свободной, несмотря на присутствіе избытка глобулиновъ въ данной питательной средѣ; реакція протекаетъ не количественно.

Этотъ послѣдній фактъ объясняется, безъ сомнѣнія, щелочной реакціей нашей питательной среды. Если Моргенротомъ показано, что соединеніе токсина съ антитоксиномъ въ кислой средѣ не образуется, то по наблюденіямъ Витторіо Скаффиди (1913 г.) это соединеніе не образуется и въ щелочной средѣ [3]). А лошадиная сыворотка всегда обладаетъ щелочной реакціей.

---

[1]) Возможно, что отчасти это явленіе опредѣляется протеинами Бухнера и вообще остатками обмѣна веществъ и выдѣленіями Лёффлеровской палочки.

[2]) См. таблицу на стр. 331; сравни С. Абрамовъ: Zeit. für Immunitätsforschung, **15**, H. 1, 20, *1912*.

[3]) Zeit. für Immunitätsforschung und exper. Therapie: 1 ч. 21; стр. 17, *1913*.

Мы попытались воспользоваться сывороткой, точно нейтрализованной содой съ помощью лакмуса. Оказалось, однако, что посѣвъ на такой средѣ остается безрезультатнымъ: ни палочка Лёффлера, ни bac. botulinus въ этихъ условіяхъ совершенно не развиваются. Этотъ неожиданный фактъ ограничилъ область работы и заставилъ насъ удовлетвориться уже описанными результатами [1]).

Протоколы нѣкоторыхъ опытовъ.

Кролики послѣ покупки предварительно выдерживались въ нашей лабораторіи отъ 2—4 недѣль на однообразномъ питаніи въ строго-опредѣленные часы (капуста, морковь, овесъ). Токсинъ готовился слѣдующимъ образомъ: нормальная лошадиная сыворотка засѣвалась палочкой Лёффлера, чистая культура которой была получена нами изъ бактеріологическаго Института Московскаго Университета; виноградно-сахарный бульонъ не прибавлялся. Посѣвъ осторожно выдерживался въ термостатѣ при 37° въ теченіе 2 недѣль. Въ результатѣ получался прозрачный токсинъ съ бѣлымъ осадкомъ на днѣ сосуда; прозрачная часть его осторожно снималась при помощи пипетки и затѣмъ центрифугировалась полчаса.

Приготовленный такимъ образомъ, совершенно прозрачный токсинъ (*a*) непосредственно вливался при помощи шприца въ ушную вену кролика (см. опытъ № 4). Другая же часть его обрабатывалась слѣдующимъ образомъ: 1,1 куб. сант. даннаго токсина + 18,9 куб. сант. физіологическаго (0,85%-го) раствора NaCl въ стерилизованной водѣ.

Получавшаяся смѣсь разливалась поровну въ двѣ пробирки *b* и *c*. Къ смѣси въ пробиркѣ *b*, занимавшей объемъ около 10 куб. сант. прибавлялась 0,1 куб. сант. $\frac{N}{1}$ раствора HCl, такъ что общее содержаніе HCl въ смѣси *b* соотвѣтствовало $\frac{1}{100}$ нормальнаго раствора; къ смѣси этой осторожно приливался толуолъ (для прекращенія доступа воздуха) и затѣмъ она нагрѣвалась въ термостатѣ 24 часа при 37° [2]) (см. опытъ № 6). Смѣсь изъ пробирки *c* непосредственно вливалась въ вену кролика (см. опытъ № 5).

Исходная сыворотка въ опытахъ 1 и 2 [2]), на которой предварительно

---

[1]) Конечно можно было бы найти условія, при которыхъ образуется минимумъ свободнаго токсина и максимумъ соединенія его съ антитоксиномъ; вопросъ этотъ рѣшался бы параллельными посѣвами на сывороткахъ съ различной концентраціей щелочныхъ веществъ. Однако, это изслѣдованіе не внесло бы ничего принципіально новаго въ данный вопросъ.

[2]) Иногда смѣсь *b* не удается примѣнить для опыта, въ виду сопротивленія, которое оказываетъ кроликъ; это явленіе наблюдается въ томъ случаѣ, если слѣды толуола не вполнѣ удалены: сопротивленіе кролика опредѣляется кислой эмульсіей, которую образуетъ толуолъ въ данной средѣ. Поэтому передъ инъекціей (лучше передъ прибавленіемъ соляной кислоты) смѣсь *b* слѣдуетъ профильтровать черезъ влажный фильтръ, смоченный физіологическимъ растворомъ.

№№ опытовъ.	Начальный вѣсъ кроликовъ въ гр. передъ опытомъ.	Смѣсь вводившаяся въ ушную вену кролика состояла изъ: (въ куб. сант.).			Общее содержаніе свободной соляной кислоты въ опытной смѣси.	Вѣсъ кроликовъ послѣ инъекціи въ граммахъ черезъ каждыя сутки.													Общая потеря въ вѣсѣ опытнаго кролика.	Результаты вскрытія и особыя примѣчанія.
		Физіологическаго раствора NaCl	Токсина, получ. въ растворѣ норм. лошад. сыворотки.	Токсина, получ. на бульон. культ.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13		
1	1083	4,5	0,5	0	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	900	13 день — 183	Сыворотка, на которой добывался токсинъ — сильно щелоч. Кроликъ ост. жив. и здоровымъ.
2	1414	4,5	0,5	0	N/100 HCl	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1082	13 день — 332	† Смерть черезъ 3 недѣли послѣ инъекціи. Вскрытіе: nihil.
3	1305	4,5	0	0,5	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1136	13 день — 169	Остается живымъ и здоровымъ.
4	2190	0	1,5	0	0	2268	2282	2215	—	—	2212	2237	2232	2220	2175	2232	—	—	11 день — 42	Остается живымъ и въ дальнѣйшемъ прибавляется въ вѣсѣ.
5	2512	4,961	0,285	0	0	2502	2477	2520	2496	2485	4245	2474	2444	2407	2410	2392	—	—	11 день — 120	Остается живымъ; въ дальнѣйшемъ вѣсъ неуклон. увеличивается.
6	1712	2,725	0,275	0	N/100 HCl	1616	1535	1590	1540	1531	1567	1585	1567	1490	+	—	—	—	9 день — 222	† Смерть на 10 день. Вскрытіе: гипертрофія и застои надпочечниковъ; серозный экссудатъ въ полостяхъ обѣихъ плевръ.

выращивалась культура Лёффлеровской палочки, обладала въ противоположность слѣдующей серіи опытовъ (4, 5 и 6) сильно щелочной реакціей, вслѣдствіе чего токсинъ, получавшійся въ этой сывороткѣ, не былъ адсорбированъ глобулиномъ (сравни выше). Контроль (опытъ 3-й) доказалъ, что токсинъ, полученный на бульонной культурѣ въ точно тѣхъ же внѣшнихъ условіяхъ (давленіе, температура, время и т. д.), обладаетъ приблизительно той же степенью токсичности (сравн. потерю въ вѣсѣ соотв. кроликовъ на 13-ый день).

Серія опытовъ 4, 5 и 6-го непосредственно доказываетъ, что количество токсина въ сывороткѣ сильно повышается послѣ прибавленія слѣдовъ соляной кислоты. Такъ, кроликъ 5-го опыта, получившій нейтральный токсинъ въ количествѣ даже нѣсколько большемъ на (0,01 куб. сант.), чѣмъ кроликъ 6-го опыта, остался живымъ и здоровымъ.

Кромѣ основныхъ выводовъ, которые были указаны въ теоретической части статьи, опыты 4 и 5-й устанавливаютъ еще и слѣдующее: инъекція 1,5 куб. сант. неразведеннаго токсина на сывороткѣ (опытъ 4) вызываетъ относительно болѣе ничтожный біологическій эффектъ, чѣмъ инъекція всего лишь $^1/_5$ части того же самаго токсина (0,285 куб. сант.), но предварительно сильно разбавленнаго (1 : 20) физіологическимъ растворомъ соли (опытъ 5); кроликъ 4 опыта теряетъ въ своемъ вѣсѣ на одиннадцатый день всего лишь 42 грамма, въ то время какъ кроликъ 5 опыта, получившій разведенный токсинъ въ пять разъ меньшемъ количествѣ, теряетъ въ своемъ вѣсѣ на 11 день 120 граммъ. И при этомъ его исходный вѣсъ превышаетъ вѣсъ четвертаго кролика на 322 грамма; т. е. онъ могъ бы перенести при одинаковыхъ условіяхъ относительно большую дозу токсина.

Едва ли эту рѣзкую разницу можно объяснить различной индивидуальной чувствительностью кроликовъ къ дифтерійному яду. Здѣсь прежде всего не слѣдуетъ забывать, что біологически нейтральныя соединенія токсиновъ и антитоксиновъ при разведеніи иногда диссоціируютъ на компоненты [1]). Возможно, что и въ

[1]) Такъ напр., Отто и Саксъ наблюдали, что болѣе или менѣе свѣжее, біологически нейтральное соединеніе токсина и антитоксина ботулизмуса (токсинъ bacillus botulinus, вызывающій такъ назыв. „мясное“, „рыбное“, или „колбасное“ отравленіе) при разведеніи отчасти диссоціируетъ на компоненты T и A, но получившаяся смѣсь снова даетъ послѣ 24 часового стоянія безвредное соединеніе $T_m A_n$ (Zeit. für experim. Pathol. u. Therapie III). Сравн. затѣмъ работу Беринга и Рансома, изучавшихъ, между прочимъ, вліяніе разведенія концентрированныхъ растворовъ тетаническаго яда и его антитоксина: Behring u. Ransom, Deutsche med. Wochenschrift, *1898*, № 12; стр. 183. Сравн.: И. Бомштейнъ: „Дифтерійный токсинъ и антитоксинъ въ животномъ организмѣ“, стр. 199, *1898*, Москва.

нашемъ случаѣ при разведеніи раствора дифтерійнаго соединенія $T_m A_n$ наблюдается диссоціація его на компоненты, вслѣдствіе чего токсичность свѣже разведенныхъ препаратовъ повышается.

Изслѣдованіе въ области токсиновъ и антитоксиновъ.

(3-е сообщеніе).

О феноменѣ Данича [1]).

И. И. Остромысленскаго.

Феноменъ Данича [2]), на которомъ споткнулась не одна теорія теорія „боковыхъ цѣпей“ Эрлиха, коллоидная теорія Борде, теорія Арреніуса, подчинявшая иммунныя реакціи закону дѣйствующихъ массъ и т. д.) легко объясняется нашими основными положеніями, подробно изложенными въ предыдущихъ статьяхъ. Если токсинъ прибавлять къ эквивалентному количеству антитоксина не сразу (въ одной порціи), а отдѣльными частями, то полной нейтрализаціи токсина не наступаетъ: смѣсь остается ядовитой.

Арреніусъ объяснялъ этотъ замѣчательный фактъ побочной химической реакціей, которая протекаетъ одновременно съ нейтрализаціей токсина. Такъ, при быстромъ прибавленіи монохлоруксусной кислоты къ одному эквиваленту щелочи наблюдается полная нейтрализація:

$$CH_2Cl\,.\,COOH + KOH = CH_2Cl\,.\,COOK + H_2O$$

въ то время какъ при постепенномъ прибавленіи кислоты, рядомъ съ нейтрализаціей, протекаетъ побочный процессъ: замѣщеніе хлора кислоты гидроксиломъ щелочи:

$$CH_2Cl\,.\,COOH + KOH = CH_2(OH)\,.\,COOH + KCl.$$

---

[1]) Работа эта была выполнена въ моей частной химико-бактеріологической лабораторіи (Москва, Маросейка, 11, 28). И. О.

[2]) Даничъ. Ann. Pasteur: **16**, 331, *1902*; сравни Борде: Ann. Pasteur, **14**, 257, *1900*; Дунгернъ Deutsche med. Wochenschr., 275, *1904*; Саксъ: Centralblatt für Bakter., **37**, 251, *1904*; Levaditi Ann. Pasteur, **22**, *1905*; Пикъ-Швонеръ: Wiener Klin. Wochenschrift. № 40, *1904*; Zeit. exper. Path., **1**, 98. Pauli „Wandlungen in der Pathologie durch die Fortschritte der allgemeinen Chemie“ *1905*. Вѣна.

При очень медленномъ приливаніи кислоты частями реакція будетъ выражаться уравненіемъ:

$$CH_2Cl \, . \, COOH + 2KOH = CH_2(OH) \, . \, COOK + H_2O + KCl,$$

т. е. количество щелочи, потребное для нейтрализаціи кислоты, какъ будто бы окажется вдвое большимъ теоріи.

Арреніусъ считаетъ этотъ процессъ праобразомъ феномена Данича.

А. Вассерманъ возразилъ Арреніусу, что нейтрализованный антитоксиномъ токсинъ легко регенерируется при дѣйствіи кислотъ, какъ напримѣръ HCl (опыты Моргенрота); этотъ процессъ иногда протекаетъ количественно; и, кромѣ того, нерѣдко онъ не зависитъ отъ времени, истекшаго между моментомъ нейтрализаціи токсина и дѣйствіемъ соляной кислоты. Слѣдовательно, составъ и строеніе молекулъ токсина остаются безъ измѣненій при его біологической нейтрализаціи; послѣдняя не сопровождается побочными реакціями; въ противномъ случаѣ токсинъ не могъ бы быть регенерированъ въ своемъ прежнемъ видѣ.

Можно, конечно, возразить Вассерману, что составъ и строеніе, какъ начальнаго, такъ и регенерированнаго токсина неизвѣстны. Легко представить себѣ, что молекуламъ регенерата свойственна особая структура, и тѣмъ не менѣе онъ можетъ обладать біологическими свойствами одинаковыми или почти одинаковыми со свойствами исходнаго токсина. Это наше вторичное допущеніе могло бы удержать гипотезу Арреніуса отъ крушенія, но его натяжка очевидна сама по себѣ. О присутствіи токсина въ данной средѣ мы судимъ исключительно по его біологическому дѣйствію.

Теорія „боковыхъ цѣпей“ Эрлиха, подходя къ данному феномену, была вынуждена обосновать представленіе о множественности молекулъ токсина (Pluralität der Giften). Токсины характеризуются этой теоріей, какъ вещества (радикалы, рецепторы?) съ двумя группами: гаптофорной, утверждающей связь токсина съ плазмой, — и токсофорной — отравляющей связанныя клѣтки. При разрушеніи одной только токсофорной группы токсинъ становится безвреднымъ веществомъ — токсоидомъ, но не теряетъ способности поглощать антитоксинъ, то есть вступать въ соединеніе съ антитоксиномъ или съ плазмой клѣтокъ. Токсоиды образуются при различныхъ процессахъ; иногда они появляются, какъ первичный продуктъ жизнедѣятельности бактерій; въ этомъ

случаѣ они обозначены Эрлихомъ, какъ токсоны. Токсоиды и токсоны могутъ проявлять къ антитоксину относительно большее сродство, чѣмъ самъ токсинъ.

При постепенномъ прибавленіи токсина антитоксинъ нейтрализуетъ прежде всего его токсоны. Этимъ объясняется феноменъ Данича. Различные факты заставили затѣмъ Эрлиха конструировать своеобразный спектръ токсиновъ; появились не только токсины токсоиды, токсоны, но и различные виды этихъ гипотетическихъ соединеній: синтоксоиды и синтоксоны, протоксоиды и протоксоны и т. д. Теорія боковыхъ цѣпей создала для самосохраненія цѣлый рядъ добавочныхъ гипотезъ, въ которыхъ легко заблудиться не предубѣжденному изслѣдователю. Именно сложный и ненужный спектръ токсиновъ такъ рѣзко оттолкнулъ Аррѣніуса отъ Эрлиховской школы.

Анализу теоріи „боковыхъ цѣпей“ мы собираемся посвятить спеціальную статью, въ которой будетъ выяснено прошлое и настоящее значеніе этой теоріи.

Объясненіе феномена Данича французской школой очень близко согласуется съ дѣйствительностью; такъ Бюрне допускаетъ, что при послѣдовательномъ прибавленіи къ антитоксину токсина, отдѣльными частями, происходитъ слѣдующее: первыя порціи токсина адсорбируютъ относительно бо̀льшее количество антитоксина, чѣмъ то, которое пришлось бы на ихъ долю при разовой нейтрализаціи; антитоксинъ расходуется весь еще до конца процесса; послѣднія порціи токсина остаются не связанными, вслѣдствіе чего смѣсь Данича токсична.

Процессъ уподобляется крашенію. Такъ, если въ растворъ краски одновременно погрузить нѣсколько листовъ пропускной бумаги, то всѣ они окрасятся одинаково другъ съ другомъ; если, однако, въ тотъ же растворъ погружать прежнее количество бумаги, но не сразу, а отдѣльными листами, то, какъ извѣстно, первые листы окажутся окрашенными интенсивнѣе; окраска будетъ замѣтно ослабѣвать съ каждымъ новымъ листомъ, попадающимъ въ красильную ванну, а послѣдніе изъ этихъ листовъ окажутся совершенно не окрашенными.

Это объясненіе феномена весьма близко совпадаетъ съ дѣйствительностью. Однако, съ нимъ нельзя согласиться вполнѣ. Мы уже видѣли, что біологическая нейтрализація токсина антитоксиномъ протекаетъ въ 3 фазахъ: 1) адсорбція; 2) солеобразованіе; 3) глубокій химическій процессъ. Адсорбція сама по себѣ не

измѣняетъ біологическихъ свойствъ токсина; адсорбированный различными веществами, въ томъ числѣ бѣлками и бѣлыми кровяными тѣльцами, токсинъ остается ядовитымъ, сохраняя всѣ свои біологическія функціи [1]).

Наши основные выводы объясняютъ и даже предугадываютъ данный феноменъ.

Способность токсина адсорбировать антитоксинъ не совпадаетъ, конечно, съ его химическимъ эквивалентомъ. Это положеніе само по себѣ достаточно очевидно. Другими словами, токсинъ и антитоксинъ адсорбируются другъ другомъ въ иномъ вѣсовомъ отношеніи, чѣмъ химически соединяются.

Допустимъ теперь, что m молекулъ токсина (первая порція Данича) адсорбировала $n+p$ молекулъ антитоксина, то есть больше своего химическаго эквивалента. Въ результатѣ получится солеобразное соединеніе, въ которомъ будетъ находиться избытокъ адсорбированнаго антитоксина:

$$_{m}T + (_{n} + _{p})\ A = (T_{m}\ A_{n} + {}_{p}A).$$

Продолжая по Даничу процессъ до конца, мы придемъ къ системѣ нейтральнаго соединенія и свободнаго токсина

$$(T_{m}\, A_{n} + {}_{p}A) + {}_{q}T.$$

А такая система должна оказаться безъ сомнѣнія токсичной, не смотря но то, что $_{p}A$—какъ разъ достаточно для нейтрализаціи $_{q}T$.

Наше объясненіе феномена Данича представляетъ собой видоизмѣненіе гипотезы Бюрне. Оно отличается исключительной простотой и вытекаетъ непосредственно изъ фактовъ. Теоретически можно ожидать, что полная біологическая нейтрализація токсичной смѣси Данича наступитъ сама по себѣ черезъ нѣкоторое время. Въ самомъ дѣлѣ, мы имѣемъ смѣсь $_{q}T$ и $(T_{m}A_{n} + {}_{p}A)$, въ которой адсорбціонное и химическое сродство токсина къ антитоксину какъ бы конкуррируютъ съ адсорбціоннымъ сродствомъ нейтральнаго соединенія $T_{m}A_{n}$, уже поглотившаго $_{p}A$. Мы легко можемъ представить себѣ, что свободный токсинъ разо-

---

[1]) Э. Вольфъ. Zeitschrift für Immunitätsforschung und experim. Therapie Fl. 1, **18**, 562.

рветъ физическую связь антитоксина и соединится съ нимъ въ біологически нейтральное соединеніе:

$$_qT + (T_mA_n + {}_pA) = {}_qT + {}_pA + T_mA_n$$

$$_qT + {}_pA = {}_rT_mA_n\,.$$

Въ такомъ случаѣ смѣсь перестанетъ быть токсичной. Протекаетъ-ли этотъ процессъ въ теченіе дней, недѣль или мѣсяцевъ можетъ показать только опытъ. Ничтожное повышеніе температуры, напримѣръ до 37°, быть можетъ, будетъ замѣтно ускорять его. Но можетъ оказаться, однако, что физическая связь антитоксина съ соединеніемъ T_mA_n настолько прочна, что свободному токсину не удастся ее разрушить.

Мы имѣемъ въ этомъ случаѣ иной путь провѣрки: подкислимъ токсичную смѣсь $_qT + (T\ A_n + {}_pA)$ соляной кислотой. Тогда соединеніе T_mA_n неизбѣжно разложится на компоненты:

$$T_mA_n = {}_mT + {}_nA;$$

Процессъ этотъ закончится уже черезъ 6 часовъ. Усредняя подкисленную смѣсь, мы приведемъ ее въ то состояніе, въ которомъ она находилась бы при разовой нейтрализаціи всего токсина. Другими словами, мы получимъ тогда смѣсь $({}_m + {}_q)\,T + ({}_n + {}_p)\,A$, одинаковую съ той, которая получилась бы, если бы токсинъ прибавлялся къ антитоксину не отдѣльными частями, а сразу одной порціей. А такая смѣсь должна оказаться біологически нейтральной.

Соотвѣтствующіе опыты дали опредѣленный положительный отвѣтъ и, такимъ образомъ, съ новой стороны подтвердили справедливость нашихъ общихъ выводовъ.

Смѣсь 3,2 куб. сант. дифтерійнаго токсина [1]) при прибавленіи его одновременно одной порціей къ антитоксической сывороткѣ въ количествѣ 1,45 иммунизирующей единицы (J, E.) нейтрализуется вполнѣ; та же самая смѣсь, приготовленная по Даничу (нейтрализація частями) вызвала при внутривенной инъекціи въ ушную вену смерть кролика (начальный вѣсъ 1447 гр.) на 5-ый день (опытъ 1). Вторая порція той же самой смѣси была подкислена нормальнымъ растворомъ соляной кислоты, предварительно разведенной физіологическимъ растворомъ поваренной соли до $\frac{1}{10}$ нормальнаго содержанія HCl. Общее содержаніе HCl въ смѣси Данича: $\frac{1}{100}$ норм. раствора. Смѣсь выдерживалась

[1]) Оба препарата были получены изъ Московскаго частнаго химико-бактеріологическаго Института „Иммунитетъ“.

въ термостатѣ въ теченіе 12 часовъ при 37°; затѣмъ она была влита въ ушную вену кролика, вѣсившаго 1390 гр. Кроликъ погибъ черезъ 18 часовъ, причемъ вскрытіе обнаружило типичную картину отравленія дифтерійнымъ ядомъ (опытъ 2).

Третья порція смѣси Данича, приготовленная и подкисленная при тѣхъ же условіяхъ, была затѣмъ точно нейтрализована гидратомъ окиси натрія и выдержана въ термостатѣ при 37° въ теченіе 18 часовъ. Затѣмъ она была влита въ ушную вену третьяго кролика, вѣсившаго 1103 грамма. Животное осталось живымъ и здоровымъ и непрерывно прибавлялось въ вѣсѣ (опытъ 3).

Мы видимъ, что смертельная для кролика смѣсь Данича въ опытѣ I-мъ, содержавшая біологически нейтральное соединеніе дифтерійнаго токсина и его противоядія, рѣзко измѣнилась при подкисленіи. Упомянутое соединеніе распалось на компоненты и потому токсичность смѣси значительно повысилась (опытъ 2). При нейтрализаціи соляной кислоты гидратомъ окиси натрія эта смѣсь *перестаетъ быть смѣсью Данича*, т. к. при нейтрализаціи мы получаемъ эквивалентную смѣсь токсина и его антитоксина; мы какъ будто прибавляемъ къ данному количеству токсина антитоксинъ въ количествѣ, какъ разъ достаточномъ для его нейтрализаціи; и при томъ не отдѣльными частями (тогда бы получилась смѣсь Данича), а сразу одной порціей. Вотъ почему эта смѣсь становится въ 3 опытѣ біологически нейтральной. Слѣд., *антитоксинъ отнюдь не исчезаетъ и не разрушается въ токсичной смѣси Данича*, а лишь физически адсорбируется компонентами этой смѣси, т. е. соединеніемъ $T_m A_n$, и потому лишается своихъ обычныхъ функцій. Иначе мы не могли бы придти въ конечномъ результатѣ къ безвредной смѣси. Для того, чтобы убѣдиться въ томъ, что атоксичное состояніе смѣси въ 3 опытѣ отнюдь не обусловливается разрушеніемъ молекулъ токсина, которое могло бы наступить во время предыдущихъ операцій, мы поставили слѣдующій контрольный опытъ:

Нейтральная смѣсь 3 опыта была получена въ точно тѣхъ же условіяхъ, какъ описано выше; затѣмъ она была снова подкислена соляной кислотой до общаго содержанія въ смѣси HCl соотвѣтствующаго $\frac{1}{100}$ норм. раствора [1])

---

[1]) По опытамъ Моргенрота и Вилланена внутривенная инъекція $\frac{1}{100}$, $\frac{1}{50}$ и даже $\frac{1}{20}$ нормальнаго раствора HCl въ физіологическомъ растворѣ соли въ количествѣ 5 куб. сант. абсолютно безвредна для кроликовъ: Virchow's Archiv für Patol. Anat. und Phys. und für Klin. Med., **190**, 371, *1907*.

и выдержана въ термостатѣ въ теченіе 12 часовъ при 37°. Кроликъ, вѣсившій 2128 гр. и получившій эту кислую смѣсь въ прежнемъ количествѣ черезъ ушную вену, погибъ отъ отравленія дифтерійнымъ ядомъ черезъ 22 часа.

Слѣдовательно, молекулы токсина въ смѣси 3 опыта не были разрушены. Біологически нейтральное состояніе этой смѣси обусловливается, безъ сомнѣнія, взаимодѣйствіемъ даннаго токсина и его антитоксина. Фактически можно прочитать наши опыты слѣдующимъ образомъ:

Токсичная смѣсь Данича при подкисленіи становится еще болѣе токсичной; нейтрализація предварительно подкисленной смѣси Данича превращаетъ ее въ атоксичную безвредную смѣсь. При прибавленіи соляной кислоты къ предварительно подкисленной и затѣмъ нейтрализованной смѣси Данича послѣдняя становится при внутривенныхъ вливаніяхъ снова токсичной.

Изслѣдованіе въ области токсиновъ и антитоксиновъ.

(4-ое сообщеніе; предварительное).

Новая реакція для характеристики токсиновъ [1]).

И. И. Остромысленскаго.

Обладаетъ ли какой нибудь токсинъ способностью вызывать въ животномъ организмѣ появленіе соотвѣтствующаго антитоксина, то есть существуетъ ли антитоксинъ даннаго токсина или шире— даннаго яда; другими словами, представляетъ ли собой данный ядъ токсинъ?

Вопросъ этотъ является безусловно основнымъ. Онъ одинаково интересуетъ и біолога и практическаго врача. Ибо антитоксинъ, характеризуя ядъ, выясняетъ въ то же время и путь борьбы съ нимъ при соотвѣтствующей инфекціи.

Чтобы отвѣтить на этотъ вопросъ, мы до сихъ поръ пользовались активной иммунизаціей животныхъ. Но этотъ сложный процессъ обычно продолжается не меньше 6—8 мѣсяцевъ, а иногда больше года. Вспомнимъ напр., изслѣдованіе Кальметта съ токсинами змѣй. Это изслѣдованіе потребовало, какъ извѣстно, обширныхъ средствъ и совершенно исключительной рабочей

---

[1]) Работа эта выполнена была въ моей частной химико-бактеріологической лабораторіи (Москва, Маросейка, 11, 28). И. О.

обстановки, доступной ли́шь для 3 — 4 лабораторій въ мірѣ. Большая часть животныхъ (въ данномъ случаѣ лошадей) погибала при первыхъ же инъекціяхъ. И только нѣсколько лѣтъ напряженной работы позволили установить, что антитоксины яда змѣй безусловно существуютъ и, что ихъ можно получать осторожной иммунизаціей лошадей въ теченіе прибл. 16 мѣсяцевъ.

Вотъ почему многіе кардинальные вопросы въ области иммунитета оставались не рѣшенными до сего времени. Мы и теперь еще не знаемъ напр., существуютъ ли антиэндотоксины, то есть антитѣла эндотоксиновъ, аналогичныя антитоксинамъ [1]). А между тѣмъ этотъ вопросъ глубоко связанъ съ борьбой противъ такихъ бичей человѣчества, какъ тифъ, чума, туберкулезъ, проказа, сапъ и т. д. Благодаря красивой идеѣ Мечникова, мы познакомились съ токсиномъ холернаго вибріона; но мы до сихъ поръ не можемъ отвѣтить на вопросъ—существуетъ ли антитоксинъ холеры обычнаго типа [2])?

Экспериментальные результаты нашего изслѣдованія, изложенные уже въ первой статьѣ, позволяютъ быстро и легко выяснить вопросъ — существуетъ ли антитоксинъ даннаго яда; или представляетъ ли собой данный ядъ токсинъ? Мы предлагаемъ здѣсь новую реакцію. Теоретическія основанія ея даны выше и мы не будемъ подробно повторять ихъ. Реакція эта производится слѣд. образомъ:

Въ смѣси 3 куб. сант. испытуемаго токсина или яда и около 3 куб. сант. нормальной сыворотки растворяютъ 0,36 гр. химически чистаго хлористаго натрія и смѣсь оставляютъ стоять въ теченіе 3 — 36 часовъ при 37° — 37,5°. Глобулинъ сыворотки превращается въ этихъ условіяхъ, какъ это было нами показано, въ соотв. антитоксинъ. Поэтому, если искомый антитоксинъ существуетъ, то наша исходная смѣсь должна оказаться послѣ обработки вполнѣ а т о к с и ч н о й. Въ этомъ и состоитъ эффектъ реакціи.

---

[1]) Эндотоксины отличаются отъ токсиновъ своей нерастворимостью въ водѣ или въ питательной средѣ, въ которой они получались при разводкѣ; они весьма прочно связаны съ трупами погибшихъ бактерій.

[2]) По Л. Горовицу дѣйствіе антихолерной сыворотки обусловливается специфическими ферментоподобными антитѣлами, которыя скорѣе разрушаютъ токсинъ (дезаггрегація молекулы — „Abbau“), чѣмъ біологически нейтрализуютъ его подобно обычнымъ антитоксинамъ. In vitro эта иммунная сыворотка не разрушаетъ токсина (по Горовицу эндотоксина) въ отсутствіи комплемента (Zeit. für Immunitätsforschung. Originale. Bd. XIX; H. 1; стр. 44).

Получившійся растворъ вводится въ ушную вену кролика или морской свинки (А) въ количествѣ значительно превосходящемъ летальную дозу.

Затѣмъ, для контроля точно такое же количество токсина, обработанное въ тѣхъ же условіяхъ, но въ отсутствіи нормальной сыворотки, вводится въ ушную вену второго животнаго (В). Если животное В погибаетъ, въ то время какъ А остается живымъ и здоровымъ, вопросъ разрѣшается положительно; мы вправѣ сказать, что антитоксинъ соотвѣтствующій данному токсину безусловно существуетъ и, что можно приступить къ иммунизаціи животнаго. Если же при опытѣ кроликъ А погибаетъ, мы получаемъ отрицательный отвѣтъ; въ этомъ случаѣ можно утверждать, что антитоксинъ соотвѣтствующій данному токсину не существуетъ.

Основанія реакціи вытекаютъ непосредственно изъ данныхъ нашей работы. Она была провѣрена нами на токсинахъ столбняка, дифтерита и мясного отравленія (ботулизмуса) съ одной стороны и на алкалоидахъ—съ другой. Для токсиновъ былъ полученъ положительный результатъ. Реакція съ алкалоидами производилась въ точно тѣхъ же условіяхъ: нормальная сыворотка, 6% хлористаго натрія; 3—36 часовъ стоянія при 37°—37°,5. Былъ изслѣдованъ морфій и стрихнинъ. Эти алкалоиды вводились въ формѣ хлоргидратовъ непосредственно въ кровь кролика (ушная вена) въ количествѣ многократномъ минимальной смертельной дозѣ [1]). Оказалось, что въ данныхъ условіяхъ нормальная сыворотка и хлористый натрій ни-

---

[1]) Слѣдуетъ, конечно, ожидать, что бѣлковыя вещества сыворотки будутъ адсорбировать алкалоиды или ихъ соли. Токсинъ или какой нибудь ядъ, адсорбированный постороннимъ безвреднымъ коллоидомъ, напр.: бѣлками, будетъ, конечно, вести себя въ организмѣ животнаго нѣсколько иначе, чѣмъ тотъ же ядъ, введенный въ свободномъ состояніи. Можно ожидать большей протяженности во времени біологическаго эффекта адсорбированнаго яда; или же эта адсорбція будетъ болѣе или менѣе значительно повышать Dosis letalis minima. Ибо между клѣтками организма и постороннимъ коллоидомъ, адсорбировавшимъ данный ядъ, должна неизбѣжно возникнуть конкуренція за обладаніе этимъ ядомъ; скорость конечнаго біологическаго дѣйствія опредѣлится величиной адсорбціоннаго сродства между конкурирующими веществами, или точнѣе, относительной прочностью данной физической связи; а тѣмъ временемъ ферменты организма могутъ постепенно разрушать введенный ядъ.

Указанная разница въ біологическомъ эффектѣ свободнаго и связаннаго

сколько не защищаютъ животныхъ и даже не задерживаютъ ихъ гибели. Эти опыты еще не вполнѣ закончены нами. Мы собираемся изслѣдовать въ томъ же направленіи прежде всего фито- и зоотоксины—абринъ, рицинъ, кобраневротоксинъ, затѣмъ токсинъ холеры, полимеризованный пиперинъ, и полимеризованный акролеинметиламинъ („пиридокаучукъ" Зильберрада). Опытъ покажетъ, могутъ ли существовать здѣсь исключенія. Но особенный интересъ вызываетъ конечно поведеніе эндотоксиновъ.

I.

Дифтерійный токсинъ былъ полученъ нами изъ Московскаго Частнаго Химико-Бактеріологическаго Института „Иммунитетъ" съ помѣткой P. D. = 0,165.

Опытъ 1. Взято 0,25 куб. сант. нормальной лошадиной сыворотки + 1 куб. сант. дифтерійнаго токсина + 0,08 гр. чистаго NaCl (общее содержаніе NaCl около 6%); смѣсь выдерживалась въ термостатѣ въ теченіе 36 час. при 37° и затѣмъ была влита въ ушную вену кролика, вѣсившаго 1725 гр. Кроликъ остался живымъ и здоровымъ и почти непрерывно, хотя и незначительно, прибавлялся въ вѣсѣ. Ниже мы приводимъ ежедневный вѣсъ кролика въ теченіе первыхъ 11 сутокъ отъ момента инъекціи; цифры въ скобкахъ выражаютъ измѣненія въ вѣсѣ кролика сравнительно съ предыдущимъ днемъ: I. 1720 (—5); II. 1719 (—1); III. 1725 (+6); IV. 1740 (+15); V. 1748 (+8); VI. 1750 (+2); VII. 1755 (+5); VIII. 1760 (+5); IX. 1766 (+6); X. 1765 (—1); XI. 1768 (+3). Общая прибавка въ вѣсѣ кролика за 11 дней составляетъ 43 гр.

Опытъ 2 (контрольный): 1 куб. сант. того же самаго дифтерійнаго токсина + 0,06 гр. чистаго хлористаго натрія (общее содержаніе NaCl 6%). Нормальной сыворотки прибавлено не было. Смѣсь обрабатывалась какъ указано въ опытѣ 1: 36 часовъ состоянія въ термостатѣ

яда можетъ конечно быть замѣчена лишь при операціяхъ съ малыми количествами яда.

Вотъ почему, какъ токсины, такъ и алкалоиды мы вводили кроликамъ въ количествахъ многократныхъ минимальной смертельной дозѣ. Употребляя большія количества яда, мы тѣмъ самымъ какъ бы компенсировали біологическій эффектъ адсорбціи самой по себѣ; другими словами, мы довели вліяніе адсорбціи исходнаго яда веществами сыворотки до того минимума, который фактически уже невозможно обнаружить при инъекціи. Отмѣтимъ кстати, что біологическій эффектъ „иммунной" „антиморфиновой" сыворотки Мариковскаго (Centralblatt für Bact. Originale, **43**, 494, *1907*), опредѣляется по всѣмъ вѣроятіямъ адсорбціей морфія бѣлками, то есть чисто физическимъ процессомъ. Въ полномъ согласіи съ нашимъ только что сдѣланнымъ выводомъ Мариковскій наблюдалъ, что его „иммунная" сыворотка можетъ удлинить и даже спасти жизнь морской свинки отравленной морфіемъ; однако только въ томъ случаѣ, если доза морфія, которую получила свинка, очень близка къ dosis letalis minima.

при 37°. Затѣмъ она была влита въ ушную вену кролика вѣсившаго 1487 гр. Утромъ слѣдующаго дня кроликъ былъ найденъ мертвымъ. Вскрытіе обнаружило типичную форму отравленія дифтерійнымъ ядомъ: гипертрофія надпочечниковъ, серозный транссудатъ въ полости плевры.

II.

Токсинъ ботулизмуса получался нами посѣвомъ чистой культуры Bacillus botulinus на свиномъ бульонѣ въ присутствіи глюкозы (чистая культура бациллъ была получена изъ бактеріологической лабораторіи Московскаго Университета).

Посѣвъ выдерживался 2 недѣли при комнатной температурѣ.

Опытъ 1. 0,25 куб. сант. нормальной лошадиной сыворотки (отмѣренной съ помощью туберкулиноваго шприца) было прилито къ 1 куб. сант. токсина ботулизмуса и къ общему раствору прибавлено затѣмъ 0,075 гр. чистаго хлористаго натрія. Смѣсь содержала, такимъ образомъ, 6% NaCl. При раствореніи соли осадковъ не выпадало.

Смѣсь была оставлена стоять при комнатной температурѣ на 1 часъ и затѣмъ введена въ ушную вену кролика, вѣсившаго 1278 гр.; кроликъ погибъ на 11 день при общемъ вѣсѣ 1245 гр. (потеря вѣса 33 гр.).

Опытъ 2. Та же смѣсь 0,25 куб. сант. нормальной лошадиной сыворотки и 1 куб. сант. токсина ботулизмуса, содержавшая 6% поваренной соли, нагрѣвалась въ термостатѣ при 37°,5 въ теченіе 3,5 часа; затѣмъ она была влита въ ушную вену кролика, вѣсившаго 1123 гр. Симптомовъ отравленія не обнаружено: кроликъ остался живымъ и здоровымъ; черезъ 11 дней отъ момента инъекціи кроликъ прибавилъ въ вѣсѣ 76 гр.

Пикраминовая кислота, какъ реактивъ на бѣлковыя соединенія.

(Замѣтка)

И. И. Остромысленскаго.

Пикраминовая кислота представляетъ собой не безынтересный реактивъ на бѣлковыя соединенія. Такъ, чистый пептонъ, альбумоза, протеины, альбуминъ куринаго яйца, полученные отъ Мерка, въ Дармштадтѣ съ помѣткой „puriss.“, растворимый и не растворимый глобулинъ лошадиной сыворотки (псевдо- и эвглобулинъ) даютъ при обработкѣ пикраминовой кислотой въ водномъ растворѣ или въ водной эмульсіи интенсивную темно-красную окраску. Опытъ производится при нормальной температурѣ; пикраминовая кислота прибавляется къ испытуемой жидкости въ формѣ тонкаго порошка. При встряхиваніи смѣси реакція наступаетъ мгновенно. При очень слабыхъ концентраціяхъ бѣлковаго вещества или если испытуемая жидкость сама

по себѣ имѣетъ окраску, необходимо поставить контрольный опытъ: приготовить насыщенный на холодѣ водный растворъ пикраминовой кислоты и затѣмъ сравнить окраску этого раствора съ окраской испытуемой жидкости до и послѣ опыта. Растворъ пикраминовой кислоты самъ по себѣ окрашенъ въ свѣтлый желтоватый цвѣтъ. Само собой разумѣется, что испытуемая жидкость не должна содержать щелочныхъ веществъ: амміака, соды, ѣдкаго натра и т. д., а равно и солей, кислоты которыхъ вытѣсняются пикраминовой кислотой [1]).

О составѣ, строеніи и свойствахъ гинокардовой кислоты и ея нѣкоторыхъ производныхъ [2]).

И. И. Остромысленскаго и А. М. Бергмана.

(1-се сообщеніе).

Первое мѣсто въ терапіи проказы занимаетъ, какъ извѣстно, масло шольмогры (Ol. Chaulmograe; Oleum Gynocardiae), добываемое изъ сѣмянъ Gynocardiae Odoratae (Lindley), растущаго въ Индіи и принадлежащаго къ семейству Bexaceae [3]). Дерево это достигаетъ значительной высоты; большіе блѣдно-желтые цвѣты его весьма благовонны. Дѣйствующимъ началомъ масла считается „acidum Gynocardicum", то-есть вещество, которое до сихъ поръ не только не подвергалось химическому изслѣдованію, но даже еще не было получено въ чистомъ состояніи [4]). По изслѣдованію Деспре сѣмена Gynocardiae, продаваемыя на рынкахъ Каль-

---

[1]) Напр., щавелевокислый амміакъ, хлористый и азотнокислый амміакъ окрашиваются пикраминовой кислотой лишь при нагрѣваніи; чистый карбамидъ не реагируетъ съ пикраминовой кислотой.

[2]) Настоящая работа была выполнена въ промежутокъ времени іюль 1913 г. — іюнь 1914 г., въ частной химико-бактеріологической лабораторіи И. И. Остромысленскаго (Маросейка 11, 28 — 30, Москва).

[3]) Рѣшетилло „Проказа", стр. 469, *1904*. Сравн. работы Видаля, Безнье, Брека, Галопо, Бабеса, Тортулиса, Кастеля, Петерса, Янсельма и др.

[4]) Безплодно разыскивая химическую литературу о гинокардовой кислотѣ (вещество это даже не упоминается ни у Бейльштейна, ни въ различныхъ ежегодникахъ и сводкахъ по органической химіи), мы обратились наконецъ къ фирмѣ Шухардта въ Гёрлицѣ съ просьбой указать литературные источники, гдѣ можно было бы найти какія-нибудь свѣдѣнія объ этомъ веществѣ. Фирма отвѣтила письмомъ, датированнымъ 25 августа 1913 года, которое мы и приводимъ здѣсь полностью: „Ueber Gynocardicumsäure selbst ist eine eigent-

кутты, Бомбеи и у дрогистовъ Лондона, Парижа и Гамбурга, разнятся значительно отъ сѣмянъ настоящей Gynocardiae odoratae и происходятъ отъ неизвѣстнаго еще въ ботаникѣ вида Gynocardia.

Что касается самого масла шольмогры, находящагося въ торговлѣ, то, по изслѣдованію Деспре, оно въ большинствѣ случаевъ поддѣльно. Янсельмъ объясняетъ этимъ фактомъ причину разнорѣчивыхъ отзывовъ относительно лѣчебнаго дѣйствія масла [1]).

Въ новѣйшее время Эрнестъ Е. Франсисъ утверждаетъ, будтобы настоящее масло шольмогры происходитъ не отъ Gynocardiae, odoratae, а отъ „Taraktogenos Kurzii“ [2]). Попытки замѣнить его аналогичнымъ масломъ отъ Hydnocarpus Wightiana названный авторъ считаетъ неправильными. Сырая гинокардовая кислота была получена нами въ количествѣ 2 килогр. отъ фирмы Шухардта въ Герлицѣ. Она представляетъ собой аморфную, непрозрачную безцвѣтную или окрашенную въ блѣдно - желтоватый цвѣтъ массу, вазелиноподобной консистенціи, запахъ которой напоминаетъ масло кокосовыхъ орѣховъ. При нагрѣваніи она плавится ниже 40° и перегоняется съ разложеніемъ около 210°—230° при 60 милиметрахъ давленія.

Химически чистая гинокардовая кислота была изолирована нами двумя путями:

---

liche Literatur nicht vorhanden. Die Literatur, die wir haben bezieht sich fast ausschliesslich auf Oleum Gynocardiae, welches ja das Ausgangsprodukt zu Gynocardicumsäure ist. Da das, was von diesem Gynocardiumöl gesagt wird fast ausnahmslos auch auf die Säure zutrifft, so gebe ich Ihnen untenstehend diejenige Literatur auf in der von den therapeutische Eigenschaften, von der Wirkung und der Dosis dieses Oeles gesprochen wird. Ich bemerke noch, dass die Gynocardicumsäure bei Lepra (проказа), Tuberkulose, Siphilis und Rheumatismus angewendet wird und dass die Dosis sich auf 0,03 bei einer Maximal-Tagesdosis 1,0 belâuft. Aeusserlich wird die Säure auch als öliges Linemet, und zwar 5 bis 10%-ig angewendet: Presse Médiciale *1899*, Nr 58, pag. 27, Vidal Bull. Général de Thérapeutique *1902*, pag. 559; Danlos, Presse Medicale *1902*. Nr. 104, pag. 1245; Kupffer, Petersburger medizinische Wochenschrift *1904*, Nr. 17, pag. 179; Rosa: Klinisch-therapeutische Wochenschr. *1904*, Bd. **46**, pag. 1214. Talwik. Petersburger medicinische Wochenschrift *1903*, Nr. 46, 47. Deutsche medicinische Wochenschr. *1900*, Nr. 29. Ver.-Beil. Nr. 28, pag. 173. Monatshefte für praktische Dermatologie *1900*, pag. 140.

[1]) Thèse de l'Ecole de pharmacie; Paris, *1900*. Сравн. Рѣшетилло; тамъ же стр. 469 — 473, *1904*.

[2]) Journal pharm. et Chim. (7), **9**, 388, *1914*.

1) Превращеніемъ сырой кислоты въ мѣдную соль и затѣмъ очисткой и разложеніемъ этой мѣдной соли;

2) Фракціонированной кристаллизаціей сырого препарата изъ виннаго спирта. Въ чистомъ состояніи вещество это обладаетъ составомъ: $C_{18}H_{34}O_2$. Подобно элаидиновой или олеиновой кислотѣ, acidum Gynocardicum представляетъ собой жирную непредѣльную одноосновную кислоту, въ частицѣ которой имѣется одна этиленная связь.

Одноосновность гинокардовой кислоты опредѣляется непосредственно составомъ соотвѣтствующихъ сложныхъ эфировъ и солей. Мы анализировали мѣдную соль: $(C_{17}H_{33}COO)_2$ Cu и метиловый эфиръ: $C_{17}H_{33}COOCH_3$. Кромѣ того, по методу Чугаева-Церевитинова, было доказано, что въ частицѣ гинокардовой кислоты имѣется лишь одинъ атомъ водорода, связанный непосредственно съ ея кислородомъ, — (такъ наз. „активный водородъ"). Всѣ эти факты точно устанавливаютъ слѣд. формулу строенія гинокардовой кислоты: $C_{17}H_{33}COOH$. Затѣмъ мы выяснили, что радикалъ $C_{17}H_{33}$ имѣетъ одну этиленную связь, — такъ какъ гинокардовая кислота присоединяетъ два атома брома. Этиленная связь въ ея частицѣ легко доказывается и качественными реактивами (щелочный перманганатъ, тетранитрометанъ). Такъ, при дѣйствіи тетранитрометана (нормальная температура) вещество немедленно окрашивается въ чистый желтый цвѣтъ; реакцію эту можно производить и въ спиртовомъ растворѣ. Хлористоводородная кислота присоединяется, равнымъ образомъ, къ гинокардовой кислотѣ; напр. при стояніи ея растворовъ, насыщенныхъ HCl (нормальная температура).

Итакъ, радикалъ $C_{17}H_{33}$ — не имѣетъ циклической связи, но содержитъ этиленную связь. Слѣд., гинокардовая кислота является не только изомеромъ, но и ближайшимъ родственникомъ олеиновой и элаидиновой кислоты. Этотъ выводъ вполнѣ согласуется съ общимъ химическимъ характеромъ и физическими свойствами гинокардовой кислоты и ея ближайшихъ производныхъ. Такъ наприм., гинокардаты щелочныхъ металловъ представляютъ собой типичныя мыла; при дѣйствіи конц. H_2SO_4 и послѣдующей обработки водой гинокардовая кислота, подобно олеиновой, превращается въ кислоту очень близкую къ оксистеариновой кислотѣ; метиловый эфиръ гинокардовой кислоты кипитъ при той-же температурѣ, какъ и эфиръ олеиновой кислоты; мѣдная соль гинокардовой кислоты, подобно олеату мѣди, обладаетъ пластичными свойствами и т. д.

Вопросъ о конфигураціи атомовъ углерода въ радикалѣ $C_{17}H_{33}$— гинокардовой кислоты и о положеніи въ немъ этиленной связи остался пока невыясненнымъ. Мы надѣемся впослѣдствіи разрѣшить этотъ вопросъ съ помощью метода озонидовъ.

Отмѣтимъ здѣсь, что въ сырой гинокардовой кислотѣ присутствуютъ въ качествѣ примѣсей главнымъ образомъ ея изомеры; т. е. сырая гинокардовая кислота представляетъ собой смѣсь различныхъ изомерныхъ кислотъ $C_{17}H_{33}COOH$, причемъ выдѣленный нами изомеръ съ температурой плавленія 67,5°—68,5° составляетъ ея главную массу.

Этотъ фактъ непосредственно вытекаетъ во 1-хъ изъ анализовъ различныхъ фракцій мѣдныхъ солей, получающихся при обмѣнномъ разложеніи сырой гинокардовой кислоты съ уксуснокислой мѣдью (см. ниже); во 2-хъ изъ почти количественнаго выхода на метиловый эфиръ съ темп. кипѣнія 300°—318°; получающійся равнымъ образомъ и при работѣ съ неочищеннымъ препаратомъ (см. ниже); наконецъ, особенно убѣдительнымъ представляется въ этомъ отношеніи количество брома присоединяющагося къ сырой гинокардовой кислотѣ (см. ниже).

Результаты нашего изслѣдованія прежде всего позволяютъ оперировать у постели больного съ химически чистымъ веществомъ, обладающимъ опредѣленными константами. Они позволяютъ, кромѣ того, распознавать дѣйствительную гинокардовую кислоту отъ ея фальсификатовъ. Затѣмъ, эти результаты побуждаютъ изслѣдовать терапевтическое дѣйствіе различныхъ изомеровъ, стереоизомеровъ, гомологовъ и аналоговъ олеиновой кислоты, главнымъ образомъ, при туберкулезѣ и проказѣ (сравн. ниже). И мы вправѣ надѣяться, что одинъ изъ членовъ ряда жирныхъ непредѣльныхъ кислотъ дастъ намъ въ руки еще болѣе могучее терапевтическое средство въ борьбѣ съ этими болѣзнями; такъ какъ, надо думать, что опредѣленной конфигураціи углероднаго скелета этихъ кислотъ свойственно еще болѣе „специфическое" дѣйствіе [1]).

---

[1]) Въ согласіи съ нашимъ выводомъ находятся и новѣйшія наблюденія врачей. Такъ напр., Гансъ Вейкеръ наблюдалъ въ 48-ми случаяхъ легочнаго туберкулеза превосходное дѣйствіе олеата натрія. Препаратъ вводился per os или же съ клизмой и легко переносился больными; незначительная реак-

Экспериментальная часть.

1. Изоляція чистой гинокардовой кислоты съ помощью ея мѣдной соли: $C_{18}H_{34}O_2$ [1]).

Гинокардовокислая мѣдь, полученная непосредственно изъ сырой гинокардовой кислоты (подробный рецептъ полученія смотр. ниже), обрабатывается паромъ 2 — 3 часа для удаленія летучихъ продуктовъ. Оставшаяся въ перегонной колбѣ расплавленная соль выливается въ холодную воду, размельчается ножемъ (она пластична) и тщательно промывается сперва водой, а потомъ теплымъ спиртомъ. Затѣмъ она растворяется въ эфирѣ, фильтруется и фильтратъ осаждается 96%-мъ спиртомъ; при этомъ незначительная часть остается въ растворѣ спирта. Выпавшая соль отсасывается подъ давленіемъ и сушится въ вакуумѣ надъ сѣрной кислотой. Полученная такимъ образомъ химически чистая мѣдная соль (анализъ смотр. ниже) съ темпер. плавл. 69° снова растворяется въ эфирѣ и этотъ эфирный растворъ обрабатывается при взбалтываніи растворомъ 10%-ой сѣрной кислоты до исчезновенія зеленой окраски. Обезцвѣченый эфирный растворъ снимается при помощи дѣлительной воронки и, выдѣлившаяся послѣ испаренія эфира, кислота подвергается двукратной кристаллизаціи изъ спирта. Послѣ высушиванія in vakuo надъ сѣрной кислотой вещество получается въ химически-чистомъ состояніи. Температура плавленія 67,5° — 68,5°.

2. Изоляція чистой гинокардовой кислоты съ помощью фракціонированной кристаллизаціи изъ алкоголя: $C_{18}H_{34}O_2$.

Сырая гинокардовая кислота подвергается фракціонированной кристаллизаціи изъ 96%-го виннаго спирта. Каждая фракція тщательно отсасывается подъ давленіемъ и затѣмъ снова растворяется

ціонная лихорадка отмѣчена авторомъ лишь въ единичныхъ случаяхъ. Вейкеръ пользовался препаратомъ Natrium Oleinicum, впервые предложеннымъ Цейнеромъ („Molliment"). Особенное значеніе этого препарата авторъ усматриваетъ въ относительно быстромъ пониженіи пульса больныхъ. Затѣмъ, по Вейкеру олеиново-кислый натрій „несомнѣнно обладаетъ иммунизирующими" свойствами; Beiträge zur Klinik. d. Tuberkul. Suppl. — Bd. 4, стр. 133, *1913*; сравн. Möllers Deutsche Medizinische Wochenschrift № 4, *1913*; Zeit. für Chemotherapie, *1913*. Referate, стр. 508.

[1]) Попытки полученія чистой гинокардовой кислоты черезъ ея бромидъ или метиловый эфиръ не дали положительнаго результата.

въ спирту. Послѣ 3 — 4 операцій вещество выпадаетъ въ формѣ мелкокристаллической бѣлоснѣжной массы. Съ этого момента фракціонировка можетъ контролироваться температурой плавленія выпадающихъ кристалловъ; эта температура постепенно повышается отъ 30° — 35° до 67,5° — 68,5° и затѣмъ остается постоянной.

Указаннымъ путемъ намъ удалось выдѣлить изъ 230 граммъ сырого продукта 30 граммъ химически-чистой гинокардовой кислоты. При повторныхъ кристаллизаціяхъ остатка въ 200 граммъ, выяснилось, что этотъ остатокъ содержитъ главнымъ образомъ ту же самую гинокардовую кислоту. Мы вправѣ поэтому считать, что выдѣленное нами вещество составляетъ существенную часть сырой гинокардовой кислоты. Этотъ выводъ былъ твердо установленъ нами опредѣленіемъ количествъ химически-чистой мѣдной соли, бромида и метиловаго эфира, получающихся изъ сырой гинокардовой кислоты.

Описанная выше очистка гинокардовой кислоты потребовала около 30-ти кристаллизацій. Однако, въ подходящихъ условіяхъ можно значительно упростить этотъ процессъ. Такъ какъ каждая выпадающая фракція здѣсь упорно удерживаетъ весьма значительное количество своего маточнаго раствора, то послѣдній при отсасываніи подъ давленіемъ удаляется далеко неполна. Поэтому съ каждой послѣдующей кристаллизаціей мы неизбѣжно вносили въ спиртъ маточный растворъ отъ предыдущей фракціи. Центрофугированіемъ отсосаннаго подъ давленіемъ кристаллизата, конечно, можно гораздо полнѣе удалять его маточный растворъ. Къ сожалѣнію, мы своевременно не имѣли подходящей центрофуги.

3. О составѣ и свойствахъ химически чистой гинокардовой кислоты: $C_{18}H_{34}O_2$.

Чистая гинокардовая кислота представляетъ собой безцвѣтное (бѣлое) кристаллическое вещество, обладающее слабымъ запахомъ, напоминающимъ масло кокосовыхъ орѣховъ. Вещество плавится при 67,5° — 68,5°; выдѣляется изъ спирта въ формѣ мелкихъ листочковъ слабаго блеска, похожихъ на кристаллы изомерной элаидиновой кислоты или же, при медленной кристаллизаціи, въ видѣ хорошо образованныхъ пластинокъ, напоминающихъ кристаллы нафталина. Легко растворяется въ эфирѣ, спиртѣ, бензолѣ,

сѣроуглеродѣ, четыреххлористомъ углеродѣ, ацетонѣ, скипидарѣ, въ бальзамѣ гурьюноваго масла („Gurjunbalsamöl“) и почти во всѣхъ обычныхъ растворителяхъ. Растворяется нѣсколько труднѣе въ изопренѣ, амиленѣ, и въ легкихъ фракціяхъ петролейнаго эфира.

Гинокардовая кислота принадлежитъ къ числу трудно сгорающихъ веществъ: анализъ въ обычныхъ условіяхъ почти всегда даетъ слишкомъ низкій процентъ углерода.

I. Сожженіе въ струѣ кислорода съ CuO; лодочка фарфоровая.

a) Навѣска 0,2378 гр.: 0,4722 гр. CO_2; 0,2468 гр. H_2O.

II. Тоже самое, лодочка платиновая.

a) Навѣска 0,2869 гр.: 0,7663 гр. CO_2; 0,3309 гр. H_2O.
b) „ 0,1409 гр.: 0,4026 гр. CO_2; 0,1629 гр. H_2O.

III. Вещество сжигалось необычно медленно, безъ лодочки.

Анализъ II b и III a (см. ниже) далъ слишкомъ высокій процентъ углерода, очевидно, потому, что въ окиси мѣди сожигательной трубки осталось несгорѣвшее вещество отъ предыдущаго анализа. Этотъ выводъ былъ подтвержденъ анализамъ III b и III c, производившимися съ помощью свѣжей окиси мѣди:

a) Навѣска 0,1290 гр.: 0,3668 гр. CO_2; 0,1379 гр. H_2O.
b) „ 0,1277 гр.: 0,3508 гр. CO_2; 0,1307 гр. H_2O.
c) „ 0,1340 гр.: 0,3258 гр. CO_2; 0,1400 гр. H_2O.

$C_{18}H_{34}O_2$.	Вычислено %:		C — 76,52;	H — 12,13
	Найдено „	I	„ — 54,1 ;	„ — 11,6
		IIa	„ — 72,9 ;	„ — 12,9
		IIb	„ — 77,9 ;	„ — 12,9
		IIIa	„ — 77,6 ;	„ — 12,0
		IIIb	„ — 74,9 ;	„ — 11,5
		IIIc	„ — 66,3 ;	„ — 11,7

При сжиганіи гинокардовой кислоты въ бомбѣ Бертело (навѣска была только 0,4 гр.; давленіе кислорода около 35 атмосферъ) не было достигнуто полнаго сожженія: вещество обуглилось.

При сожженіи гинокардовой кислоты съ помощью $PbCrO_4$ (хромовокислый свинецъ и окись мѣди смѣшивались съ навѣской вещества и помѣщались въ трубку на платиновой лодочкѣ) нами наблюдался достойный вниманія курьезный фактъ: хромовокислый свинецъ не только не помогъ сожженію, но помѣшалъ ему. Въ этомъ случаѣ гинокардовая кислота обнаружила содержаніе всего лишь 11% углерода.

IV. Навѣска (a) 0,1360 гр.: 0,2474 гр. CO_2, 0,1548 гр. H_2O.
(b) 0,1226 гр.; привѣсъ 0,05 гр. (!) CO_2, 0,1380 гр. H_2O.

$C_{18}H_{34}O_2$.	Вычислено %:		C — 76,52;	H — 12,13
	Найдено „	IVa	„ — 49,6 ;	„ — 12,7
	„	IVb	„ — 11,0 ;	„ — 12,6

Аналогичный результатъ былъ полученъ при анализѣ гинокардовокислой мѣди въ присутствіи хромовокислаго свинца:

Навѣска 0,1456 гр.: 0,02 гр. CO_2 (!), 0,1282 гр. H_2O.

Вычислено $^0/_0$ C — 69,00
Найдено „ Va „ — 3,7 (!).

Сожженіе гинокардовой кислоты съ чистымъ двухромовокислымъ каліемъ (платиновая или фарфоровая лодочка), какъ и со смѣсью двухромовокислаго калія и окиси мѣди, равно не привело къ достаточно удовлетворительному результату:

VI. Сожженіе съ помощью смѣси $K_2Cr_2O_7$ и CuO.

a) Навѣска 0,1842 гр.: 0,5241 гр. CO_2; 0,2016 гр. H_2O.
b) „ 0,1850 гр.; 0,5239 гр. CO_2; 0,2022 гр. H_2O.

VII. Сожженіе съ чистымъ $K_2Cr_2O_7$; a — фарфоровая лодочка; b — въ платиновой лодочкѣ:

a) Навѣска 0,1904 гр.: 0,5201 гр. CO_2; 0,1973 гр. H_2O.
b) „ 0,1834 гр.: 0,5101 гр. CO_2; 0,1981 гр. H_2O.

$C_{18}H_{34}O_2$.	Вычислено $^0/_0$:		C — 76,52;	H — 12,13
	Найдено „	VIa	„ — 77,6 ;	„ — 12,2
		VIb	„ — 74,2 ;	„ — 12,2
		VIIa	„ — 74,5 ;	„ — 11,6
		VIIb	„ — 75,8 ;	„ — 12,1.

Содержаніе углерода большее теоріи, приведенное выше подъ знакомъ VI a, очевидно, обусловилось присутствіемъ углерода или углеродистыхъ веществъ, оставшихся въ трубкѣ отъ предыдущаго анализа (сравн. выше, пред. стр.). Достаточно удовлетворительные результаты были получены при сожженіи гинокардовой кислоты по методу Денштедта, съ помощью платиновой спирали; для предотвращенія взрывовъ при анализѣ въ трубку была одновременно внесена и сѣтка изъ красной мѣди (предложеніе Н. Г. Пацукова):

VIII. Навѣска 0,1256 гр.: 0,3549 гр. CO_2, 0,1284 гр. H_2O.
„ 0,1184 гр.: 0,3329 гр. CO_2 [1]).

$C_{18}H_{34}O_2$.	Вычислено $^0/_0$:		C — 76,52;	H — 12,13.
	Найдено „	VIII a	„ — 77,1 ;	„ — 11,4
		VIII b	„ — 76,7 ;	„ —

Анализъ по методу Денштедта, количество „активныхъ“ водородовъ въ свободной гинокардовой кислотѣ, опредѣленное по

[1]) Для всѣхъ приведенныхъ выше анализовъ мы исходили изъ одной и той же порціи гинокардовой кислоты, полученной при фракціонированной кристаллизаціи изъ спирта и предварительно растертой въ тонкій порошокъ. Слѣдовательно, отмѣченныя выше колебанія въ процентахъ углерода нельзя объяснять различной чистотой анализировавшагося препарата.

методу Чугаева-Церевитинова, анализъ мѣдной соли гинокардовой кислоты, анализъ ея сложнаго метиловаго эфира и количество брома, присоединяющагося къ частицѣ гинокардовой кислоты,— точно устанавливаютъ ея составъ, какъ $C_{18}H_{34}O_2$.

4. Опредѣленіе „активныхъ" водородовъ въ частицѣ гинокардовой кислоты по методу Чугаева-Церевитинова [1]).

1. Навѣска 0,1146 гр. Давленіе съ поправкой на упругость паровъ пиридина 748 — 16 = 732 мм.; объемъ выдѣлившагося метана при 25° и 732 мм. давленія: 10,6 куб. сант.; при 0° и 760 мм. соотвѣтствуетъ 9,35 куб. сант.

2. Навѣска 0,1075 гр. Давленіе съ поправкой на упругость паровъ пиридина 744 — 16 = 728 мм; объемъ выдѣлившагося метана при 22° и 728 мм. давленія: 9,8 куб. сант.; при 0° и 760 мм., соотвѣтствуетъ 8,68 куб. сант.

$C_{17}H_{33}COOH$.	Вычислено гидроксиловъ	1
	Найдено „	1,03
	„ „	1,02.

5. О соляхъ гинокардовой кислоты.

Соли щелочныхъ металловъ гинокардовой кислоты представляютъ собой типичныя мыла; въ водѣ онѣ мало растворяются; амміачная соль тоже мало растворима въ водѣ, но значительно легче растворяется въ водномъ спиртѣ.

Баріевая соль гинокардой кислоты получается обмѣннымъ разложеніемъ амміачной соли съ $BaCl_2$. Хорошо отсасываясь подъ давленіемъ, она обладаетъ, однако, типичными коллоидными свойствами; ни въ чемъ не растворима кромѣ бензола и вообще ароматическихъ углеводородовъ; изъ бензольнаго раствора ея вскорѣ же выдѣляется прозрачный студень анормальнаго объема, который при продолжительномъ стояніи на воздухѣ постепенно сокращается въ объемѣ, теряя бензолъ, и принимаетъ форму аморфной, непрозрачной очень твердой (почти каменистой) массы.

Съ особенной подробностью нами была изслѣдована мѣдная соль гинокардовой кислоты, въ виду того значенія, которое она, по теоретическимъ выводамъ одного изъ насъ, могла пріобрѣсти въ терапіи туберкулеза и проказы. Эти теоретическія ожиданія были впослѣдствіи подтверждены экспериментомъ [2]).

---

[1]) Эти измѣренія были произведены по нашей просьбѣ Ф. В. Церевитиновымъ; мы считаемъ пріятнымъ долгомъ выразить Ф. В. и здѣсь нашу благодарность.

[2]) См. ниже, слѣд. статью.

6. Объ α- и β- гинокардовокислой мѣди. Cuprum Gynocardicum $(C_{17}H_{33}COO)_2Cu$.

Cuprum Gynocardicum существуетъ въ двухъ изомерныхъ формахъ, которыя мы предлагаемъ обозначать, какъ α- и β- изомеры. Они весьма рѣзко отличаются другъ отъ друга по своей растворимости, точкѣ плавленія и способности давать двойныя соли. Фармацевтическое значеніе, какъ лечебный препаратъ, можетъ, конечно, пріобрѣсти лишь растворимая α-модификація.

Полученіе α-Cuprum Gynocardicum: 50 граммъ продажной гинокардовой кислоты, (полученной отъ Шухардта) растворяются въ 100 куб. сант. горячаго 96%-го спирта. 18 граммъ уксуснокислой мѣди $(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$ растворяются въ 200 куб. сант. горячей воды и постепенно прибавляются послѣ фильтраціи и охлажденія къ спиртовому раствору гинокардовой кислоты, при постоянномъ перемѣшиваніи стеклянной палочкой. Выпадающее при этомъ темнозеленое масло промывается водой и затѣмъ, для удаленія летучихъ примѣсей, обрабатывается паромъ въ теченіе 2—3 часовъ. Оставшаяся въ перегонной колбѣ расплавленная соль выливается въ холодную воду, размельчается ножемъ (она пластична) и тщательно промывается сперва водой и потомъ теплымъ спиртомъ; затѣмъ, она растворяется въ эфирѣ, при случаѣ фильтруется и фильтратъ осаждается холоднымъ 96%-мъ спиртомъ; при этомъ незначительная часть ее остается въ растворѣ спирта. Выпавшая соль отсасывается подъ давленіемъ и сушится въ вакуумѣ надъ сѣрной кислотой.

Анализъ далъ:

Навѣска 0,6388 гр.: 0,0813 гр. CuO.

$(C_{17}H_{33}COO)_2Cu$.	Вычислено %:	Cu	— 10,16
	Найдено	„ „	— 10,17.

Для анализа гинокардатъ мѣди помѣщался въ фарфоровый тигель и послѣ прибавленія нѣсколькихъ капель HNO_3, уд. вѣса 1,48, осторожно нагрѣвался на бунзеновской горѣлкѣ и затѣмъ прокаливался до постояннаго вѣса. Для провѣрки точности даннаго анализа была сожжена въ тѣхъ же условіяхъ изомерная гинокардату химически чистая мѣдная соль элаидиновой кислоты (темп. плавл. 91,5° — 92°).

Анализъ далъ:

Навѣска 0,4383 гр.: 0,0547 гр. CuO.

$(C_{17}H_{33}COO)_2Cu$.	Вычислено %:	Cu	— 10,16
	Найдено	„ „	— 10,00.

При обработкѣ горячимъ спиртомъ α-гинокардовокислой мѣди, полученной непосредственно изъ сырой кислоты (смотр. выше) вещество распадается на три фракціи: 1-ая, окрашенная въ темно-зеленый цвѣтъ фракція, составляетъ главную массу вещества; остается не растворенной. (Она то и была очищена нами, какъ указано выше); 2-ая фракція, мало растворимая въ горячемъ спирту, выпадаетъ при охлажденіи спиртовой вытяжки; окрашена въ голубой цвѣтъ; она изомерна съ солью 1-ой фракціи:

Навѣска 0,6017 гр.: 0,0748 гр. CuO.

$(C_{17}H_{33}COO)_2Cu$. Вычислено %: Cu — 10,16
Найдено „ „ — 9,90.

При нагрѣваніи въ капиллярѣ вещество плавится при 68,5°—70,5°. Анализъ первой фракціи, не очищавшейся черезъ эфирный растворъ (смотр. выше) далъ слѣдующій результатъ:

Навѣска 0,7565 гр.: 0,0839 гр. CuO.

Вычислено %: Cu — 10,16
Найдено „ „ — 8,90.

Наконецъ 3-я фракція соли выпадаетъ пропитанная масломъ, при продолжительномъ стояніи спиртовой вытяжки. Она составляетъ подобно 2 фракціи лишь незначительную часть исходнаго вещества; не анализирована.

Химически чистый Cuprum Gynocardicum, полученный непосредственно изъ сырой кислоты и очищенный, какъ указано выше, плавится при 69°. Мѣдная соль, полученная изъ химически чистой гинокардовой кислоты (фракціонированная кристаллизація изъ виннаго спирта) обмѣннымъ разложеніемъ съ уксуснокислой мѣдью въ тѣхъ же условіяхъ, плавится послѣ обработки горячимъ спиртомъ и высушиванія въ экзикаторѣ надъ сѣрной кислотой — при 69,5° — 70,5°.

Анализъ этой соли далъ слѣдующій результатъ:

Навѣска 0,2608 гр; 0,0318 гр. CuO.

$(C_{17}H_{33}COO)_2C$. Вычислено %: Cu — 10,16
Найдено „ „ — 9,97.

Гинокардатъ мѣди получается и при прямомъ взбалтываніи теплаго спиртового раствора гинокардовой кислоты съ порошкообразнымъ гидратомъ окиси мѣди, въ теченіе нѣсколькихъ сутокъ.

Свойства α-гинокардовокислой мѣди. Аморфная, пластичная при нормальной температурѣ, окрашенная въ темнозеленый или въ зеленовато-голубой цвѣтъ масса. По внѣшнему виду

весьма напоминаетъ мѣдную соль олеиновой или элаидиновой кислоты. Плавится при 69°,5—70°,5; однако при продолжительномъ храненіи точка плавленія этого вещества постепенно повышается, благодаря протекающему превращенію въ β-изомеръ (смотр. ниже). Свѣже приготовленная мѣдная соль (α-модификація) легко растворяется въ холодномъ эфирѣ, бензолѣ, бензинѣ, хлороформѣ, ацетонѣ, бензинѣ, дипентенѣ, сѣроуглеродѣ и въ скипидарѣ. Весьма трудно растворима въ кипящемъ спиртѣ и въ четыреххлористомъ углеродѣ. Совершенно не растворяется въ водѣ Изъ горячаго спирта или изъ CCl_4 вещество выдѣляется при охлажденіи въ видѣ аморфной массы, окрашенной въ болѣе свѣтлый зеленовато-голубой цвѣтъ. Изъ эфира вещество выдѣляется лишь при полномъ испареніи растворителя. Насыщенные при 50° растворы соли въ скипидарѣ застываютъ при охлажденіи въ аморфный прозрачный студень вазелиноподобной консистенціи, окрашенный въ красивый темно-зеленый цвѣтъ.

α-Изомеръ гинокардовокислой мѣди растворяется въ ж и р а х ъ. Такъ напр. въ 100 куб. сант. оливковаго, кунжутнаго, миндальнаго или камфарнаго (10%-въ камфары) масла растворяется при 37° (температура крови) около 1 грамма соли, при 130° — около 6 граммъ. Вещество растворяется и въ свободныхъ жирныхъ кислотахъ; напр., въ олеиновой кислотѣ растворяется около 3—4% α-соли. Въ жирахъ и въ свободныхъ жирныхъ кислотахъ α-гинокардатъ легко даетъ пересыщенный растворъ, который можетъ сохраняться въ теченіе нѣсколькихъ сутокъ. Насыщенный на холоду растворъ въ прованскомъ маслѣ окрашенъ въ чистый зеленый цвѣтъ; растворъ, насыщенный при 130° окрашенъ въ голубовато-зеленый цвѣтъ; прозраченъ; при охлажденіи и встряхиваніи пересыщенныхъ растворовъ гинокардатъ выдѣляется въ формѣ мелкихъ мягкихъ зеленоватыхъ нитей, равномѣрно заполняющихъ весь объемъ.

Вазогенъ растворяетъ при нормальной температурѣ около 5% соли. Метиловый эфиръ гинакардовой кислоты — около 4%.

При продолжительномъ нагрѣваніи растворовъ и даже при храненіи въ герметически закрытомъ сосудѣ α-гинокардовокислая мѣдь превращается въ нерастворимый β-изомеръ (смотр. ниже).

Р е а к ц і и д л я р а с п о з н а в а н і я г и н о к а р д а т а м ѣ д и.

1. Двойныя соли. Если при полученіи гинокардата мѣди ввести избытокъ мѣдной соли уксусной кислоты (смотр. выше), то въ результатѣ получается двойная соль:

$$[(CH_3COO)_2Cu]_m \cdot [C_{17}H_{33}COO)_2 \cdot Cu]_n.$$

Вещество это характеризуется своей полной нерастворимостью въ эфирѣ и въ другихъ Solvenzien, въ которыхъ α-гинокардатъ растворяется легко.

Та-же самая двойная соль выпадаетъ немедленно при сливаніи растворовъ уксуснокислой и гинокардовокислой мѣди (реакція на α-гинокардатъ).

Кромѣ того, — гинокардатъ легко образуетъ аналогичныя двойныя соли съ хлористымъ кальціемъ, хлористымъ баріемъ или цинкомъ, нерастворимыя въ обычныхъ растворителяхъ. Поэтому растворы Cuprum Gynocardicum нельзя высушивать $CaCl_2$ или $ZnCl_2$ и т. д.

2. Красочная реакція на — гинокардатъ мѣди. Если растворъ α-гинокардовокислой мѣди осторожно нагрѣвать въ пробиркѣ на свободномъ огнѣ въ теченіе короткаго времени, то зеленая или зеленовато-голубая окраска раствора исчезаетъ и замѣняется коричнево-бурой. При продолжительномъ стояніи полученныхъ растворовъ въ закрытомъ сосудѣ (нормальная температура) они снова пріобрѣтаютъ зеленоватую окраску; послѣдняя постепенно становится все интенсивнѣе до тѣхъ поръ, покуда растворъ не приметъ свой первоначальный зеленый цвѣтъ.

О β-гинокардовокислой мѣди. Только свѣже-приготовленная соль растворяется въ эфирѣ легко и сполна. При продолжительномъ храненіи соли, даже въ закрытомъ сосудѣ и безъ доступа воздуха, она постепенно теряетъ способность растворяться въ эфирѣ и другихъ растворителяхъ. Однако, процессъ этотъ не доходитъ до конца или же протекаетъ весьма медленно. Даже при храненіи въ теченіе 3—4 мѣсяцевъ гинокардатъ мѣди еще содержитъ α-изомеръ въ довольно значительномъ количествѣ; его можно изолировать съ помощью эфира. Такъ, при экстракціи долго сохранявшагося α-изомера въ аппаратѣ Сокслета, съ помощью эфира, въ экстракторѣ остается нерастворимый β-изомеръ, въ то время какъ α-изомеръ переходитъ сполна въ растворъ.

β-гинокардовокислая мѣдь ни въ чемъ не растворяется и плавится значительно выше α-изомера. Анализъ ея далъ слѣд. результатъ:

Навѣска 0,8918 гр. (нерастворимый изомеръ): 0,1108 гр. CuO

$(C_{17}H_{33}COO)_2C$. Вычислено %: Cu — 10,16
Найдено " " — 9,95.

При взбалтыванiи твердаго нерастворимаго α - гинокардата съ 10%-ой сѣрной кислотой выдѣляется свободная не измѣнившаяся гинокардовая кислота, которая плавится уже послѣ двукратной кристаллизацiи изъ 96%-го спирта при 67°,5 — 68°,5.

Поэтому изомерiя разсматриваемыхъ солей отнюдь не обусловливается строенiемъ ихъ органическаго радикала и слѣдовательно, не растворимая β - соль является полимеромъ α - соли. Къ этому же выводу приводятъ и константы β - изомера: высокая точка плавленiя и нерастворимость въ обычныхъ растворителяхъ.

Полимеризацiя α - соли въ нерастворимый β - изомеръ легко объясняется ея большой склонностью къ образованiю нерастворимыхъ двойныхъ солей, о которой мы уже говорили выше (смотр. выше). Подобно тому, какъ уксуснокислая мѣдь непосредственно присоединяется къ гинокардовокислой мѣди, такъ и въ данномъ случаѣ α - Cuprum Gynocardicum присоединяется сама къ себѣ, съ образованiемъ своеобразной „двойной“ соли:

$$Cu[(C_{17}H_{33}COO)_4Cu] \text{ или точнѣе } [(C_{17}H_{33}COO)_2Cu]_n.$$

Превращенiе α - изомера въ нерастворимый β - изомеръ одинаково протекаетъ и въ растворахъ. Такъ приготовленный при 130°—150° 4%-ый растворъ α-гинокардата въ метиловомъ эфирѣ гинокардовой кислоты (см. ниже) сохраняется послѣ охлажденiя до 37°,5 въ теченiе прибл. 1-ой недѣли безъ измѣненiя. Растворъ прозраченъ и красиво окрашенъ въ зеленовато-синiй цвѣтъ. По истеченiи недѣли гинокардатъ постепенно выпадаетъ изъ раствора. Это явленiе объясняется, по крайней мѣрѣ—отчасти, превращенiемъ α-соли въ нерастворимый β - изомеръ, такъ какъ послѣ удаленiя всей выпавшей соли данный растворъ по прежнему продолжаетъ постепенно выдѣлять ее даже при храненiи въ герметически закрытомъ сосудѣ; не говоря уже о томъ, что данный растворитель (метиловый эфиръ гинокардовой кислоты) кипитъ около 330° и слѣд. онъ можетъ испаряться лишь въ ничтожномъ количествѣ. Непрекращающееся выпаденiе гинокардата мѣди нельзя, поэтому, отнести на счетъ перехода „пересыщеннаго“ состоянiя раствора въ „насыщенное“ состоянiе. Въ дѣйствительности первоначально выпадающiй осадокъ содержитъ, какъ α-, такъ и β-соль; въ то время какъ послѣдующiе осадки содержатъ исключительно нерастворимый β - изомеръ.

Особенно быстро протекаетъ превращеніе $\alpha \rightarrow \beta$ въ 4%-мъ растворѣ свободной олеиновой кислоты. 5%-е растворы α-изомера въ вазогенѣ—напротивъ того—отличаются большею прочностью. Слѣдуетъ замѣтить, что превращеніе $\alpha \rightarrow \beta$ мы наблюдали исключительно въ пересыщенныхъ растворахъ.

Обратное превращеніе $\beta \rightarrow \alpha$ намъ удалось осуществить лишь путемъ реакціи. Такъ, гинокардовая кислота, выдѣленная изъ β-изомера даетъ при новой обработкѣ съ $(CH_3COO)_2Cu$ исключительно α-изомеръ.

7. О метиловомъ эфирѣ гинокардовой кислоты: $C_{17}H_{33}COOCH_3$.

100 граммъ сырой гинокардовой кислоты растворяются въ абсолютномъ спиртѣ и въ смѣсь пропускается при охлажденіи струя сухого хлористоводороднаго газа, до появленія маслянистыхъ капель. По окончаніи этого процесса смѣсь немедленно же вливается въ холодную воду [1]) и всплывшее масло, послѣ отдѣленія, нѣсколько разъ промывается водой и затѣмъ растворяется въ эфирѣ. Эфирная вытяжка тщательно взбалтывается съ окисью барія для полнаго удаленія неизмѣнившейся гинокардовой кислоты, вслѣдъ за этимъ она высушивается сѣрнокислымъ натріемъ, а оставшійся послѣ удаленія растворителя сложный эфиръ перегоняется, какъ обычно.

Выходъ на эфиръ — 88 граммъ, что составляетъ 84% теоріи. Вещество перегоняется около 300°—318°, при 738 мм. давленія.

Химически-чистая гинокардовая кислота дала въ тѣхъ же условіяхъ эфиръ, съ температурой кипѣнія 320°—330° при нормальномъ давленіи. Вещество это анализировалось въ обычныхъ условіяхъ (ср. выше):

Навѣска 0,2059 гр.: 0,5836 гр. CO_2, 0,2101 гр. H_2O.

$C_{17}H_{33}COO.CH_3$.	Вычислено %:	C — 76,95;	H — 12,24
	Найдено „	„ — 77,30;	„ — 11,40.

Вещество представляетъ собой маслянистую жидкость пріятнаго запаха, флуоресцирующую съ красивымъ синеватымъ оттѣнкомъ. При дѣйствіи концентрированной сѣрной кислоты оно растворяется и затѣмъ постепенно чернѣетъ; но при разбавленіи водой получаются свѣтлые растворы, великолѣпно флуоресцирующіе желтымъ и зеленымъ цвѣтомъ.

---

[1]) Въ противномъ случаѣ въ ней постепенно образуется вещество, выдѣляющее даже при нагрѣваніи in vakuo (20 мм.; ниже 100°) хлористоводородную кислоту. Очевидно, здѣсь образуются гидрохлориды свободной кислоты или ея метиловаго эфира.

8. Объ оксигинокардовой кислотѣ.

Эта кислота была получена обычнымъ путемъ: дѣйствіе крѣпкой H_2SO_4 на твердую гинокардовую кислоту; разбавленіе водой, экстракція эфиромъ. Вещество выдѣляется въ формѣ призматическихъ иголокъ (обычно образуются сферокристаллы); его запахъ весьма напоминаетъ стеариновую кислоту. Въ спирту и въ водѣ не растворимо; растворяется въ эфирѣ и въ ледяной уксусной кислотѣ. Каліевая соль его легко растворяется въ водѣ.

Вещество анализировано не было.

9. О двойной связи гинокардовой кислоты.

Подобно всѣмъ этиленовымъ соединеніямъ, гинокардовая кислота даетъ съ тетранитрометаномъ характерную (желтую) окраску; затѣмъ она обезцвѣчиваетъ щелочной перманганатъ и присоединяетъ бромъ и галоидоводородныя кислоты. Всѣ эти реакціи легко протекаютъ въ условіяхъ обычныхъ для жирныхъ карбоновыхъ кислотъ непредѣльнаго ряда (элаидиновая, олеиновая кислота и т. д.)

10. О бромидѣ гинокардовой кислоты: $C_{17}H_{33}Br_2COOH$.

Бромидъ гинокардовой кислоты легко получается при прямомъ дѣйствіи брома на растворъ кислоты въ ледяномъ уксусѣ. Реакція сопровождается незначительнымъ выдѣленіемъ тепла. Получившаяся смѣсь выливается въ холодную воду, промывается нѣсколько разъ водой и затѣмъ — для очистки — переводится въ каліевое мыло. Послѣднее отсасывается подъ давленіемъ и разлагается слабой сѣрной кислотой. Тѣмъ же путемъ обычно получается и бромидъ олеиновой кислоты или ея ближайшихъ аналоговъ.

Бромидъ гинокардовой кислоты $C_{17}H_{33}Br_2COOH$ представляетъ собой тяжелую почти совершенно безцвѣтную маслянистую жидкость. При охлажденіи въ снѣгу онъ легко и сполна затвердѣваетъ въ однородную бѣлоснѣжную кристаллическую массу. Растворяется въ ацетонѣ; нерастворимъ въ водѣ. Изъ ацетоновыхъ растворовъ выдѣляется при 0° въ формѣ призматическихъ иголочекъ; съ водянымъ паромъ не перегоняется; при дестилляціи въ вакуумѣ (20 мм.) разлагается уже при 100° съ выдѣленіемъ бромистоводородной кислоты. Съ тетранитрометаномъ не даетъ окрасокъ (доказательство предѣльнаго характера бромида).

Составъ бромида гинокардовой кислоты былъ установленъ нами опредѣленіемъ количества брома, присоединяющагося къ химически-чистой гинокардовой кислотѣ (темп. плав. 67°,5—68°,5):

Растворъ 7,06 гр. 90%-го брома въ 50 куб. сант. хлороформа медленно приливается, при постоянномъ перемѣшиваніи, къ раствору въ хлороформѣ 3,49 гр. чистой гинокардовой кислоты, охлаждающейся снѣгомъ. Процессъ продолжается до появленія остающейся бромной окраски.

Для 3,49 гр. $C_{17}H_{33}Br_2COOH$: Теоретически требуется . . 1,98 гр. Br.
Найдено опытомъ . . . . . 2,10 гр. „

Для сравненія мы опредѣлили количество брома, присоединяющагося къ элаидиновой кислотѣ въ тѣхъ же условіяхъ:

1,973 гр. элаидиновой кислоты обрабатывались растворомъ брома въ хлороформѣ, содержавшаго въ 1 куб. сант. 0,3 гр. 90%-го брома.

Для 1,973 гр. $C_{17}H_{33}Br_2COOH$: Теоретически требуется . . 1,09 гр. Br.
Найдено опытомъ . . . . . 0,954 гр. „

11. О составѣ сырой гинокардовой кислоты.

Въ сырой гинокардовой кислотѣ присутствуютъ въ качествѣ примѣсей главнымъ образомъ ея изомеры; то есть сырая гинокардовая кислота представляетъ собой смѣсь различныхъ изомерныхъ кислотъ $C_{17}H_{33}COOH$, причемъ описанный нами изомеръ съ температурой плавленія 67°,5—68°,5 составляетъ ея главную массу.

Этотъ фактъ вытекаетъ непосредственно во 1-хъ — изъ анализовъ различныхъ фракцій мѣдныхъ солей, получающихся при обмѣнномъ разложеніи сырой гинокардовой кислоты съ уксуснокислой мѣдью (смотр. выше); во 2-хъ — изъ почти количественнаго выхода на метиловый эфиръ съ температурой кипѣнія 300°—318°, получающійся равнымъ образомъ при работѣ съ неочищеннымъ препаратомъ (смотр. выше). Но особенно убѣдительнымъ представляется въ этомъ отношеніи количество брома, присоединяющагося къ сырой гинокардовой кислотѣ: сырая гинокардовая кислота присоединяетъ бромъ въ количествѣ весьма близкомъ для $C_{17}H_{33}Br_2COOH$ по теоріи:

33 гр. сырой гинокардовой кислоты, растворенной въ ледяномъ уксусѣ, потребовали при бромированіи 66,8 куб. сант. раствора брома въ хлороформѣ, содержавшаго въ 1 куб. сант. 0,3 грамма 90%-го брома.

Для 33 гр. $C_{17}H_{33}Br_2COOH$: Теоретически требуется . . 18,7 гр. Br.
Найдено опытомъ . . . . . 18,0 гр. „

Объ α-гинокардатѣ мѣди (α-Cuprum Gynocardicum) и его терапевтическомъ значенiи при туберкулезѣ и проказѣ.

И. И. Остромысленскiй.

Палочка проказы, открытая Гансеномъ въ 1873 году, относится, подобно Коховской палочкѣ, къ ряду сравнительно рѣдкихъ „кислотоупорныхъ" бациллъ. Онѣ защищены характерной воскоподобной оболочкой, охраняющей ихъ въ организмѣ животнаго, какъ отъ нападенiя фагоцитовъ, такъ и отъ вреднаго влiянiя окружающей среды. И та и другая относятся, повидимому, къ болѣе сложнымъ микроорганизмамъ, такъ наз. — „лучистымъ" или „нитевиднымъ" грибкамъ; вспомнимъ напр., типичныя вѣтвящiяся „косы" въ культурахъ туберкулезной палочки, впервые описанныя еще Кохомъ, затѣмъ наблюдавшiяся Нокардомъ и Ру, Моффучи, Мечниковымъ и другими [1]). Въ нѣкоторыхъ, правда, рѣдко удающихся, опытахъ выращиванiя палочки проказы удавалось наблюдать ея „вѣтвленiе" (Verzweigung), что приближаетъ и ее къ плѣсневымъ грибкамъ.

По способности своей окрашиваться анилиновыми красками, палочка проказы обладаетъ свойствами весьма схожими съ палочкой бугорчатки. Сходство это обнаруживается одинаково, какъ въ нормальныхъ, такъ и въ „инволюцiонныхъ" формахъ: нѣко-

---

[1]) Между прочимъ, этотъ фактъ непосредственно подтверждается, такъ назыв. „витальной" реакцiей Гозiо, т. е., реакцiей на жизнь испытуемой культуры. Какъ извѣстно, живыя бациллы легко возстанавливаютъ свободный селенъ или теллуръ изъ натрiевой соли селенистой или теллуристой кислоты (растворъ 1 : 10000); при этомъ они окрашиваются въ черный или въ буро-красный цвѣтъ, въ то время какъ мертвыя бациллы не измѣняются (Гозiо). Высшiя микроорганизмы, напр., всѣ плѣсневые грибки — не только возстанавливаютъ Na_2TeO_3, но и синтезируютъ летучiя органическiя вещества — „теллурины", обладающiе характернымъ чесночнымъ запахомъ. Спецiальное изслѣдованiе, произведенное Бельфанти, надъ культурой палочки туберкулеза въ присутствiи Na_2TeO_3 или Na_2SeO_3 показало, что эта палочка относится къ плѣсневымъ грибкамъ. Бельфанти: „Die vitale Reaktion nach Gosio beim Tuberkelbazillus"; Zeit. für Chemotherapie 1 Teil: Originale Bd. 1, Heft. 2, стр. 113 — 121, *1912*. Было бы весьма интересно распространить это изслѣдованiе и на палочку лепры (проказы); здѣсь, кстати, можно было бы окончательно выяснить вопросъ: живыми или мертвыми бациллами наполнены лепромы больныхъ съ бугорковой формой проказы?

торыя палочки Коха или Гансена окрашиваются сплошь и равномѣрно, а другія съ перерывами. Кромѣ того, сходство данныхъ бациллъ далеко не ограничивается ихъ внѣшнимъ строеніемъ и морфологической стороной. До сихъ поръ мы не обладаемъ даже достаточно точнымъ аналитическимъ методомъ для распознаванія возбудителей проказы и туберкулеза и тѣмъ болѣе для изоляціи ихъ другъ отъ друга въ индивидуальномъ состояніи.

Токсическіе продукты обѣихъ бациллъ обладаютъ почти одинаковыми біологическими свойствами; напр., туберкулинъ дѣйствуетъ одинаково, какъ на прокаженныхъ, такъ и на больныхъ туберкулезомъ. Одинаково съ туберкулиномъ дѣйствуетъ лепринъ, несмотря на сложный и крайне специфическій эффектъ этихъ препаратовъ.

Бабесъ описываетъ два случая, въ которыхъ 0,8 миллиграмма туберкулина вызвали у прокаженныхъ лихорадку, длившуюся нѣсколько недѣль. Онъ же наблюдалъ, какъ 0,8 млгр. туберкулина вызвали у 46-ти лѣтняго больного съ бугристой формой проказы лихорадку, длившуюся въ теченіе цѣлыхъ трехъ недѣль (больной впадалъ въ безсознательное состояніе; температура колебалась между 36°,8 — 40°).

Укажемъ здѣсь и на многочисленные несчастные случаи неосторожнаго лѣченія туберкулеза туберкулиномъ, наблюдавшіеся вскорѣ послѣ открытія этого замѣчательнаго препарата. Лѣчебный эффектъ туберкулина и леприна — одинаковъ. Бабесъ выдерживалъ курсъ лѣченія прокаженныхъ туберкулиномъ въ теченіе многихъ мѣсяцевъ, начиная съ самыхъ слабыхъ дозъ и переходя затѣмъ, по мѣрѣ исчезновенія реакціи, къ большимъ дозамъ. Періодъ улучшеній обычно наблюдался по истеченіи 2-хъ мѣсяцевъ; причемъ, по словамъ Бабеса, къ этому времени трудно было его паціентовъ признать за прокаженныхъ: лепрозные узлы становились мягкими и плоскими, пятна исчезали, чувствительность возвращалась. Вслѣдствіе такого улучшенія больные нерѣдко выписывались изъ больницы. Однако, послѣ болѣе или менѣе продолжительнаго времени проказа, подобно излѣченному (?) туберкулезу, возвращалась снова и вновь приходилось обнаруживать рецидивы всѣхъ болѣзненныхъ явленій. Наконецъ, антитуберкулиновая сыворотка (приготовленная иммунизаціей животныхъ противъ бациллъ туберкулеза) и на проказу дѣйствуетъ весьма благотворно, особенно при одновременномъ пользованіи больныхъ препаратами туберкулина. Лепрозные узлы исчезаютъ

почти совершенно, оставляя лишь едва замѣтную инфильтрацію, а язвы и инфильтраты гортани и носа исчезаютъ безслѣдно. По Бабесу цѣлебные результаты этой сыворотки превосходятъ всѣ остальные, до сихъ поръ наблюдавшіеся при проказѣ. Однако, къ этимъ даннымъ Бабеса слѣдуетъ отнестись съ большой осторожностью [1]).

Н. Мухъ устанавливаетъ, что сродство между бациллами лепры и туберкулеза весьма рѣзко выражается въ составѣ и свойствахъ ихъ жировыхъ частей. Сыворотка больныхъ туберкулезомъ даетъ съ бациллами проказы 30% случаевъ положительной реакціи (связываніе комплемента), а сыворотка прокаженныхъ даетъ съ палочками Коха всегда положительную реакцію. Въ новѣйшее время Меллерсъ дополнилъ эти наблюденія; оказалось, что сыворотка больныхъ бугорковой или смѣшанной формой проказы даетъ съ туберкулинами положительную реакцію въ 95 — 100% случаевъ, въ то время какъ при анэстетической или нервной формѣ проказы положительная реакція наблюдается лишь въ 25—30% случаевъ [2]). Затѣмъ Н. Мухомъ было сдѣлано исключительно интересное наблюденіе. Авторъ обрабатывалъ козъ мертвыми или неспособными къ размноженію бациллами Коха, которыя предварительно подвергались дѣйствію слабыхъ кислотъ. (Именно этимъ путемъ по Муху и Дейке получаются антитѣла противъ липоидовъ). Животныя при этой обработкѣ вырабатывали въ большомъ количествѣ антитуберкулезныя иммунныя вещества и кромѣ того — приводились въ состояніе повышенной чувствительности не только по отношенію къ вирусу туберкулеза, но и проказы. Затѣмъ они подвергались обработкѣ вирусомъ проказы въ формѣ лепромъ, растворенныхъ въ антиморфинѣ. Въ противоположность нормальнымъ животнымъ эти козы заболѣвали проказой. Такимъ образомъ, бацилла проказы, апатогенная для козъ и не развивающаяся въ организмѣ нормальныхъ животныхъ, удерживается и вызываетъ проказу у животныхъ обладающихъ повышенной чувствительностью къ туберкулезу. Что касается гистологической картины очаговъ проказы, вызванной у козъ лепрозными бациллами, то она точно соотвѣтствуетъ туберкулезу. Мухъ дѣлаетъ отсюда выводъ,

---

[1]) Сравни работы Капози, Арнинга, Макса Жозефа, Каліендро, Бергмана и другіе.

[2]) Deutsche med. Wochenschrift. Bd. **39**, H. 13, стр. 595, *1913*.

что типичныя туберкулы могутъ порождаться различными бациллами, а не только бациллами Коха [1]).

Здѣсь слѣдуетъ упомянуть еще одно наблюденіе Бабеса, сближающее туберкулезъ и проказу. Указанный авторъ наблюдалъ, что туберкулезные и больные проказой нерѣдко реагируютъ на одни и тѣ же вещества одинаковой не только общей, но и мѣстной реакціей; причемъ эти вещества могутъ и не содержать бактерійные продукты. Такъ, подкожная инъекція масла шольмогры (0,1 — 0,2) вызываетъ, какъ со стороны общей, такъ и мѣстной реакціи одинаковыя явленія очень близкія къ тѣмъ, которыя наблюдаются при лѣченіи проказы туберкулиномъ или лепринномъ. Аналогичныя явленія отмѣчены и Тортулисъ - Деницемъ.

Проказа нерѣдко смѣшивалась съ наружными формами туберкулеза. Такъ иногда волчанка въ нѣкоторыхъ своихъ формахъ, напр., Lupus papillaris s. verrucosus, можетъ подать поводъ къ смѣшенію съ бугорковой формой проказы; особенно же въ томъ случаѣ, когда узлы волчанки локализуются не только на носу, но и на другихъ частяхъ кожи и на конечностяхъ. Я выписываю изъ сочиненія доктора Рѣшетилло (стр. 442 — 445) два типичныхъ случая, которые непосредственно доказываютъ, какъ легко можно смѣшать бугорчатку кожи съ проказою и наоборотъ: I.—**А. А.** Ющенковъ демонстрировалъ въ Московскомъ Дерматологическомъ Обществѣ случай, признанный имъ за бугорчатку кожи у больной, у которой въ Ростовѣ на Дону распознана была проказа [2]).

II.—Другой противоположный этому случай, но весьма похожій на него, наблюдался въ клиникѣ Нейссера и описанъ Клингмюллеромъ. По наружному виду онъ представляетъ картину пятнисто-анэстетической проказы, а при гистологическомъ изслѣдованіи получаются данныя, свойственныя бугорчаткѣ кожи. Авторъ указываетъ затѣмъ, какъ иногда трудно гистологическимъ путемъ установить различіе между бугорчаткой кожи и проказой. Прежде принималось, что присутствіе гигантскихъ клѣтокъ и некротическій распадъ встрѣчаются только при туберкулезѣ. Но Арнингъ, Ядассонъ, Блашко, Глюкъ указали на то, что образованіе некроза и творожистаго перерожденія свойственно и проказѣ.

---

[1]) Beiträge zur Klinik der Infektionskrankheiten und zur Immunitätsforschung. Bd. 1, H. 1, стр. 51, *1913*.

[2]) Врачъ, № 9. *1899*.

Характерно растянутый инкубаціонный періодъ при туберкулезѣ и проказѣ равнымъ образомъ сближаетъ ихъ. Первые симптомы проказы иногда обнаруживаются лишь по истеченіи 8—15—20 и даже 30 лѣтъ съ момента, когда больной могъ бы фактически заразиться проказой [1]), напр., черезъ общеніе съ лепрозными (Даніэльсенъ и Бекъ). И туберкулезъ и проказа могутъ протекать въ организмѣ больного даже въ теченіе 40 лѣтъ [2]). Однако, въ обоихъ случаяхъ наблюдается иногда и острая (rapide) форма болѣзни (скоротечная чахотка или проказа), причемъ эта форма поражаетъ въ обоихъ случаяхъ преимущественно дѣтей или же больныхъ въ раннемъ возрастѣ.

Занд̇омъ приведены весьма характерныя данныя: причиной смерти, установленной вскрытіемъ у 1053 умершихъ въ проказѣ больныхъ, въ 321 случаѣ (30%) были туберкулезъ легкихъ (206 случаевъ) и туберкулезъ другихъ органовъ (115 случаевъ). Вскрытіемъ 20-ти труповъ прокаженныхъ Бабесомъ установлены 8 случаевъ смерти отъ обширнаго пораженія легкихъ бугорчатаго и лепрознаго характера. Другими словами, 30—40% прокаженныхъ фактически погибаютъ отъ туберкулеза.

Янсельмъ засѣвалъ на желатинированной кровяной сывороткѣ гной, полученный изъ укола въ нагноившемся лепрозномъ узлѣ прокаженнаго. Посѣвы дали колоніи, которыя при окраскахъ обнаруживали всѣ типичныя свойства лепрозныхъ бациллъ. Однако, прививка этихъ бациллъ вызывала у кроликовъ типичную бугорчатку [3]).

Всѣ эти данныя непосредственно доказываютъ тѣсную связь и глубокое сродство возбудителей туберкулеза и проказы. Можно быть увѣреннымъ, что специфическое средство противъ одного изъ нихъ окажется равно специфическимъ для обоихъ [4]). И пусть

---

[1]) Гораздо чаще встрѣчаются случаи, гдѣ инкубаціонный періодъ проказы составляетъ 10 или 8 лѣтъ, а больше всего и почти какъ правило отъ 3—5 лѣтъ (Рѣшетилло; тамъ же, стр. 343).

[2]) Въ среднемъ проказа протекаетъ 10—15 лѣтъ.

[3]) О разводкахъ лепрозныхъ бациллъ смотри интересную работу В. И. Кедровскаго: Русскій Архивъ Патол. и проч. 1900 года.

[4]) Поэтому уже теоретически слѣдовало ожидать, что подкожныя инъекціи гинокардовой кислоты должны благотворно отражаться и на теченіи туберкулеза. Съ другой стороны, антикенотоксины (антитоксины веществъ утомленія), задерживающіе развитіе и подчасъ даже останавливающіе туберкулезъ быковъ (Вейгертъ), должны вызывать аналогичный эффектъ и

терапіи удастся побѣдить одну изъ этихъ болѣзней—будетъ побѣждена и другая.

Еще въ 1894 году французскій врачъ Эрнестъ Лутонъ [1]) (Luton) и его сынъ успѣшно примѣняли противъ туберкулеза два мѣдныхъ препарата: фосфорно-кислую и уксусно-кислую мѣдь. Вмѣстѣ съ этими мѣдными солями одновременно впрыскивался сѣрнокислый или фосфорнокислый натрій. Однако работа Luton'овъ не обратила на себя вниманіе врачей [2]).

И только въ 1912 году, въ Римѣ на засѣданіяхъ (10 — 14 апрѣля) X-й интернаціональной конференціи по туберкулезу проф. д-ръ графиня фонъ Линденъ, проф. д-ръ Мейссенъ и д-ръ Штраусъ впервые сообщили о полученныхъ ими весьма благопріятныхъ результатахъ лѣченія туберкулеза препаратами мѣдныхъ солей. Авторы произвели свое изслѣдованіе по иниціативѣ, недавно скончавшагося, боннскаго профессора Финклера. Съ этого времени лѣчебное дѣйствіе мѣдныхъ препаратовъ при туберкулезѣ всесторонне изучалось различными авторами. Не излагая здѣсь всѣ эти работы, я приведу ниже ихъ перечень [3]). Опытъ показалъ, что

въ организмѣ прокаженныхъ. (По Вейгерту палочки туберкулеза продуцируютъ въ организмѣ больныхъ весьма значительное количество кенотоксиновъ, то есть веществъ утомленія („Ermüdungsstoffe").

[1]) Ernest Luton „Traitement de la Tuberkulose par les sels de cuivre", Paris, *1894*; G. Steinheit.

[2]) По Штраусу эти препараты вызываютъ очень сильную мѣстную реакцію. А. Штраусъ.„ Мои наблюденія надъ лѣченіемъ наружнаго туберкулеза. и въ частности волчанки іодъ-метиленовой синькой и препаратами мѣди", „Туберкулезъ". Томъ 2, стр. 149 — 157. Петербургъ.

[3]) Zeitschrift für Chemotherapie II Teil (Referate); стр. 473, *1912*. Гуго Зельтеръ (сотрудникъ проф. Финклера): Beitr. sur Klinik d. Tuberk. H. 2. стр. 261, *1912*; Prof. Dr. Gräfin v. Linden: „Beiträge zur Chemotherapie der Tuberkulose XXIII Heft 2 Impftuberkulose"; Prof. E. Meissen. тамъ же, „Lungentuberkulose"; Dr. A. Strauss; тамъ же, „Aeussere Tuberkulose". Монографія работъ А. Штрауса появилась въ Вюрцбургѣ Verlag Curt Kabitzsch. А. Штраусъ „Weiterer Beitrag zur Chemotherapie der äusseren Tuberkulose", Münchener medicinische Wochenschr. № 50, *1912*; Deutsche med. Wochenschrift № 11, *1913*; The Urologie and Cutaneous Review Januar *1913*. v. Linden; Meissen; Strauss: Verhandlungen Naturforscher und Ärzteversammlung in Münster, стр. 48 — 56. September *1913*, v. Linden: Münchener med. Wochenschr. 9 November. *1912*. А. Штраусъ „Strahlentherapie" Band III, Heft 2; Medizin. Klinik № 2. *1914*. Dr. H. Bodmer: Münchener med. Wochenschrift № 32, *1913*. Dr. K. Lautsch. Verhandlungen der Naturforscherversammlungen in Münster, стр. 56, *1913*. Dr. E. A. Oppenheim: Verhandlungen der IV Sitzung des Lupusausschusses, S. 79. Dr. H. Eggers: Beiträge zur Klinik der Tuberkulose, Bd. 29. Dr. I. Sellei: Buda-

химіотерапія туберкулеза стала на правильный путь. Мы можемъ надѣяться найти противъ возбудителя туберкулеза „специфическій“ препаратъ, содержащій мѣдь; препаратъ, который относился бы къ палочкѣ Коха, подобно тому, какъ относятся діоксидіаминоарсенобензолъ къ спирохетѣ сифилиса или возвратнаго тифа; этилгидрокупреинъ (гидро-производное хинина) къ пневмоніи мышей, „селено-эозинъ“ Вассермана — къ раковымъ опухолямъ морскихъ свинокъ и т. д.

Какими же свойствами долженъ обладать мѣдный препаратъ наиболѣе подходящій для лѣченія туберкулеза? На этотъ вопросъ долженъ получиться вполнѣ согласованный отвѣтъ врача и химика. Искомое вещество должно:

1) Специфически дѣйствовать на палочку Коха. Этому требованію, повидимому, отвѣчаютъ всѣ мѣдныя соединенія, въ которыхъ атомъ Cu функціонируетъ самъ по себѣ, какъ іонъ (катіонъ: Cu). Мѣдныя же соединенія, въ которыхъ Cu диссоціируетъ лишь какъ комлексный іонъ — повидимому, непригодны для лѣченія.

2) Не растворяться въ водѣ. Иначе эта мѣдня соль, попадая въ организмъ больного, будетъ вызывать въ немъ коагуляцію бѣлковъ, закупорку сосудовъ, раздраженіе печени и кромѣ того она вызоветъ „мѣстную реакцію — воспаленія, инфильтраты и некрозы.

---

pesti Orvosi Ujsag *1913*, № 52. Гансъ Поль: Wiener Klin. Wochenschrift № 5, стр. 96; *1914*. Dr. V. Mentberger: Dermat. Wochenschrift № 6, *1914*. Meissen: Zeit. für Tuberkulose, Bd. XXI, H. 5. Dr. G. Norman Meachen Brit. med. Journ. 18 Okt. *1913*. A. Штраусъ: Zeit. für Chemotherapie: Bd. II. H. 2 — 4, стр. 171 — 181, *1914*. H. Gideon Wells, Lydia M. de Witt and H. 1, Corper: Zeit. für Chemotherapie Bd. 2, Heft 2 — 4, стр. 125, *1914*. Въ настоящее время фабрика красокъ бывш. Фр. Байера — (Эльберфельдъ-Леверкузенъ) изготовляетъ для клиническихъ изслѣдованій спеціально при туберкулезѣ препараты содержащіе мѣль, напр., растворы комплекснаго соединенія лецитина съ мѣдно-каліевой солью винно-каменной кислоты (такъ назыв., „растворъ H“). Сравн. затѣмъ привилегію германской фабрики Meister Lucius & Brüning in Höchst. № 270, 253, *1912*, въ которой описываются способы полученія препаратовъ мышьяка, содержащихъ различные металлы и въ частности содержащихъ мѣдь. Отмѣтимъ здѣсь, что по сообщенію А. Штрауса наружный туберкулезъ безслѣдно излѣчивается препаратами мѣди. Выздоровленіе идетъ хотя и медленно, но вѣрно. Авторъ демонстрировалъ въ Римѣ 190 фотографическихъ снимковъ, а также акварели и цѣлый рядъ температурныхъ кривыхъ. Между прочимъ, 4 фотографіи перепечатаны имъ въ русскомъ журналѣ „Туберкулезъ“. (Годъ изданія 2-ой, стр. 158 — 160, *1913*).

3) Расворяться въ жирахъ или въ предѣльныхъ углеводородахъ; такъ какъ эта мѣдная соль должна будетъ вводиться въ больной организмъ лишь въ формѣ растворовъ и притомъ по возможности молекулярнодисперсныхъ (сравн. экспериментальную часть); растворителями же наиболѣе подходящими для инъекцій являются именно жиры и нѣкоторые углеводороды.

4) Органическій радикалъ искомой мѣдной соли долженъ самъ по себѣ обладать лѣчебными свойствами при туберкулезѣ; всякій лишній безполезный балластъ въ организмѣ больного вреденъ уже по причинѣ своей безполезности.

5) Искомая соль должна легко всасываться при подкожной, внутримышечной или внутрибрюшинной инъекціи. Введеніе соли per os, во первыхъ можетъ повредить желудокъ больного, во вторыхъ не позволяетъ строго учесть количество всосавшагося препарата; а внутривенная инъекція мѣдныхъ солей уже а priori представляется не безопасной.

Наконецъ, шестое и наиболѣе важное требованіе, которое слѣдуетъ предъявить къ мѣднымъ солямъ, состоитъ въ слѣдующемъ:

6) Искомая соль должна обладать по возможности ничтожной токсичностью.

Всѣ мѣдные препараты, до сихъ поръ употреблявшіеся въ терапіи туберкулеза, а именно: хлористая мѣдь (!), уксуснокислая мѣдь (!), фосфорнокислая мѣдь (!), мѣдно-каліевая соль винной кислоты, а равно и своеобразныя соединенія указанныхъ солей съ лецитиномъ, — не удовлетворяютъ привеннымъ требованіямъ. Прежде всего они слишкомъ токсичны. Инъекціи этихъ препаратовъ весьма болѣзненны, почему нерѣдко и приходится прекращать лѣченіе (Мейссенъ). Затѣмъ, эти соли вызываютъ воспаленіе, инфильтраты и глубокій некрозъ. Наконецъ, ихъ растворимость является далеко неподходящей для инъекціи и лѣченія.

Полученная мною мѣдная соль гинокардовой кислоты:

$$(C_{17}H_{33}COO)_2Cu \ (\alpha\text{-изомеръ})$$

вполнѣ удовлетворяетъ всѣмъ условіямъ, приведеннымъ выше въ шести пунктахъ. Въ предыдущей статьѣ эта мѣдная соль уже была

описана мною и А. М. Бергманомъ достаточно подробно. Она не растворима въ водѣ, но легко растворяется въ жирахъ, жирныхъ кислотахъ, спиртахъ, эфирахъ, кетонахъ, терпенахъ, ароматическихъ и предѣльныхъ углеводородахъ; вазогенъ, напр., растворяетъ 5% этой соли. Органическій радикалъ ея ($C_{17}H_{33}COO$)— не только не является излишнимъ балластомъ, но самъ по себѣ весьма благопріятно дѣйствуетъ на больныхъ туберкулезомъ и проказой (смотри выше). Въ извѣстной дозѣ, при правильно поставленной подкожной инъекціи, гинокардатъ мѣди совершенно безопасенъ для животныхъ. Опыты ставились на кроликахъ, бѣлыхъ мышахъ и морскихъ свинкахъ. Были изслѣдованы различные растворители гинокардата; при этомъ легко всасывающійся вазогенъ, благодаря возможности получать въ немъ относительно богатый мѣдью 5%-й растворъ, оказался наиболѣе подходящимъ.

Достаточно указать здѣсь, что бѣлыя мыши съ среднимъ вѣсомъ около 16 граммовъ легко переносятъ 0,1 куб. сан. 5%-го раствора Cuprum Gynocardicum въ вазогенѣ (инъекція подъ кожу у хвоста); то есть – 0,005 граммъ соли или 0,0005 граммъ мѣди. При этомъ они остаются совершенно здоровыми; ни мѣстной ни общей реакціи при правильно поставленномъ впрыскиваніи (смотр. ниже) не наблюдается. Отсюда по правилу обычнаго пересчета на кровь, человѣку (средній вѣсъ 70 килограммъ) можно безнаказанно ввести около 10 граммъ соли, или 1 граммъ чистой мѣди.

Растворы гинокардово-кислой мѣди легко всасываются непосредственно черезъ кожу, предварительно промытую алкоголемъ. Докторъ Д. И. Петровъ ввелъ мнѣ лично этимъ путемъ 0,5 куб. сант. 4%-го раствора $(C_{17}H_{33}COO)_2Cu$ въ вазогенѣ; препаратъ всасывался черезъ кожу подъ часовымъ стеклышкомъ, герметически залитымъ коллодіумомъ. Черезъ 20 часовъ площадь кожи, находившаяся подъ часовымъ стеклышкомъ съ растворомъ, оказалась равномѣрно покрытой тончайшимъ зеленоватымъ слоемъ не всосавшагося гинокардата. Затѣмъ я многократно втиралъ себѣ въ кожу различныя мази гинокардата въ довольно значительномъ количествѣ и въ частности даже мазь (студень) приготовленную на скипидарѣ [1]).

---

[1]) Изучалось и внутривенное введеніе препарата, но къ сожалѣнію съ неудачнымъ растворителемъ (см. ниже).

Изслѣдованіе специфическаго дѣйствія Cuprum Gynocardicum на туберкулезъ морскихъ свинокъ („Impftuberkulose“) еще не вполнѣ закончено. Намъ не удалось пока получить достаточно вирулентную и въ то же время чистую культуру коховскихъ палочекъ. Индивидуальныя культуры, получавшіяся нами изъ Бактеріологическаго Института Московскаго Университета, изъ Московскаго Частнаго Химико-Бактеріологическаго Института „Иммунитетъ“ и изъ Лабораторіи Ф. М. Блюменталя, оказались слишкомъ слабо вирулентными. Многократные пассажи черезъ организмъ морскихъ свинокъ (травматизація железъ корнцангомъ) и перевивки на питательную среду не привели къ положительному результату. Выдѣлить же изъ мокроты чахоточныхъ вирулентную культуру въ индивидуальномъ состояніи намъ пока не удалось. Благодаря этому мы вводили морскимъ свинкамъ или относительно большое количество слабо-вирулентной культуры или гомогенизированную мокроту чахоточныхъ. Результатъ получался положительный: контрольная свинка погибала черезъ 3—4 дня; свинка же получавшая Cuprum Gynocardicum или оставалась живой, но теряла въ вѣсѣ или же погибала значительно позже контрольной свинки. Кромѣ того, мы имѣли возможность отмѣтить, что гинокардатъ мѣди предохраняетъ, повидимому, морскихъ свинокъ отъ зараженія туберкулезомъ (смотр. ниже „Общіе выводы“ и „Экспериментальную часть“). Морскія свинки, погибавшія несмотря на лѣченіе Cuprum Gynocardicum, страдали въ большинствѣ случаевъ отъ вторичной инфекціи: патогенной для свинокъ палочки, морфологически близкой къ палочкѣ Коха, но не кислотоупорной. Фактъ этотъ былъ установленъ вскрытіемъ. Аналогичныя наблюденія были сдѣланы проф. докт. графиней фонъ-Линденъ при лѣченіи зараженныхъ туберкулезомъ морскихъ свинокъ хлористой мѣдью (перечень работъ смотр. выше).

Изслѣдованіе это еще далеко не закончено, но мнѣ хотѣлось бы побудить, какъ докторовъ, такъ и своихъ товарищей-химиковъ къ дальнѣйшей разработкѣ этой благодарной области. Нельзя сомнѣваться, что мѣдныя соли вообще и въ частности Cuprum Gynocardicum могутъ сыграть видную роль въ терапіи туберкулеза и особенно проказы.

Восковидная оболочка палочки Гансена разрушается значи-

тельно легче туберкулезной и фагоциты, быть можетъ, закончатъ здѣсь скорѣе тотъ желанный процессъ, который будетъ вызванъ химическимъ препаратомъ. Только по недоразумѣнію никто еще до сихъ поръ не предлагалъ лѣчить прокаженныхъ мѣдными солями.

Переносъ проказы на животныхъ удается лишь по методу Муха. Этотъ сложный процессъ почти недоступенъ для практическихъ цѣлей. Я расчитывалъ, поэтому, вмѣстѣ съ докторомъ Д. И. Петровымъ поѣхать этой зимою въ лепрозорію для прокаженныхъ. Мы собирались испытать терапевтическое дѣйствіе Cuprum Gynocardicum у постели больного. Относительно ничтожная токсичность данной соли позволяетъ ставить опыты непосредственно на прокаженныхъ. Присутствіе химика было-бы здѣсь необходимо, такъ какъ данная мѣдная соль при храненіи довольно быстро превращается въ нерастворимый β-изомеръ (смотри выше); а имъ уже нельзя пользоваться для лѣчебнной цѣли. Поэтому для инъекцій каждый разъ необходимъ свѣже приготовленный растворъ (смотр. эксперим. часть).

Текущая работа не позволила мнѣ выполнить указаннаго намѣренія [1]), но я охотно пошелъ бы навстрѣчу докторамъ, кото-

---

[1]) Помимо Cuprum Gynocardicum, я расчитывалъ изучить терапевтическое дѣйствіе голубой крови извѣстныхъ Cephalopod и на больныхъ туберкулезомъ и проказой. Впервые эта кровь была изслѣдована бельгійцемъ Леономъ Фредерикъ. При удаленіи кислорода или при дѣйствіи редуцирующихъ веществъ голубая окраска этой крови исчезаетъ; при дѣйствіи воздуха она появляется вновь. Кровь эта содержитъ мѣдь (Léon Frédéricq: Bulletin de l'ac. royal. de Belgique 2. Sér. т. **46**, № 11, *1878*. C. R., **87**, 996, *1878*).

M. Henze изолировалъ изъ голубой крови Octopus кристаллическое вещество бѣлковаго характера, содержащее 0,38% мѣди (Zeit. für physiolog. Chemie, **33**, 370, *1901*). Мѣдь этого соединенія отнюдь не связана прочно: она можетъ функціонировать, какъ іонъ. При дѣйствіи минеральныхъ кислотъ она мгновенно отщепляется, образуя соотвѣтствующія соли.

Итакъ, Fe гемоглобина природа умѣетъ замѣнить Cu; органическая жизнь можетъ быть построена на атомахъ мѣди... Токсична ли эта голубая кровь для организмовъ обладающихъ красной кровью? Какъ будетъ относиться ея мѣдное бѣлковое соединеніе къ палочкѣ Коха или Гансена; способно ли оно функціонировать, какъ антигенъ, то есть, существуютъ ли преципитины или другія антитѣла противъ мѣднаго бѣлка? Возможенъ ли туберкулезъ и даже инфекціонная болѣзнь въ общемъ смыслѣ у Octopus, какъ и вообще у организмовъ, клѣтки которыхъ омываются мѣдной кровью? Не антисептична ли эта кровь? И, наконецъ, могутъ ли эти организмы сами по себѣ вырабатывать антитѣла и тогда, гдѣ же они локализуются? — Глубокій научный инте-

рые пожелаютъ ближе ознакомиться съ нашей мѣдной солью и моя лабораторія (Москва, Маросейка 11, 28) могла бы безплатно высылать для клиническихъ изслѣдованій данный препаратъ въ свѣже приготовленномъ растворѣ [1]).

Общіе выводы.

1) Подкожныя инъекціи α-Cuprum Gynocardicum въ различныхъ растворителяхъ весьма благопріятно отражаются на теченіи туберкулеза морскихъ свинокъ („Impftuberculose"). Препаратъ этотъ значительно удлиняетъ жизнь зараженныхъ туберкулезомъ морскихъ свинокъ. Указанное дѣйствіе препарата ясно обнаруживается при двукратной подкожной инъекціи его въ количествѣ всего лишь 0,01 граммъ, или даже 0,0065 при одной инъекціи и притомъ тогда, когда порція туберкулезныхъ бациллъ, полученная опытной свинкой, убиваетъ контрольную свинку на четвертый день [2]).

2) Подкожныя инъекціи Cuprum Gynocardicum повидимому предохраняютъ здоровыхъ морскихъ свинокъ отъ зараженія туберкулезомъ [3]).

3) Вопросъ о возможности полнаго излѣченія туберкулезныхъ морскихъ свинокъ (находящихся въ различныхъ стадіяхъ туберкулеза) посредствомъ Cuprum Gynocardicum остается пока открытымъ [4]).

4) Теоретически слѣдуетъ ожидать, что подкожныя инъекціи Cuprum Gynocardicum будутъ весьма благопріятно отражаться и на теченіи проказы, въ особенности-же на бугорковой формѣ проказы.

ресъ этихъ вопросовъ очевиденъ. Къ сожалѣнію, не смотря на рядъ запросовъ, я до сихъ поръ еще не могъ получить хотя бы нѣсколько экземпляровъ Octopus.

Попутно отмѣтимъ, что A. H. Church'у удалось изолировать изъ перьевъ цѣлаго ряда африканскихъ птицъ (Turacus, Gallirex, Musophaga) органическій пигментъ, названный имъ турациномъ. Вещество это содержитъ 7% мѣди и обнаруживаетъ большое сходство съ гематиномъ (Chem. News. Vol., **65**, 218, *1892*).

[1]) Докторъ Д. И. Петровъ въ настоящее время призванъ въ Ташкентъ.

[2]) Смотр. дальше судьбу морскихъ свинокъ №№ 6, 9, 10, 11 и 12.

[3]) Смотр. дальше судьбу свинки № 3.

[4]) Сравн. дальше судьбу свинокъ №№ 6 и 12.

5) Cuprum Gynocardicum можно впрыскивать въ формѣ 1%-ыхъ растворовъ въ растительныхъ маслахъ (оливковое, кунжутное, миндальное, камфарное съ 10% камфары), или 1%—5%-го раствора въ вазогенѣ, или 1%—4%-го раствора въ метиловомъ эфирѣ гинокардовой кислоты. Растворы-же въ свободной олеиновой кислотѣ (1%-ые) вызываютъ болѣе или менѣе рѣзкую мѣстную реакцію.

6) Слѣдуетъ тщательно избѣгать инъекціи опалесцирующихъ, мутныхъ или пересыщенныхъ растворовъ Cuprum Gynocardicum. Рекомендуется употреблять свѣже приготовленные, совершенно прозрачные растворы, стерилизованные нагрѣваніемъ при 130°—150°.

7) Инъекціи можно производить подъ кожу; интравенозныя вливанія Cuprum Gynocardicum не безопасны.

8) Повторныя инъекціи слабыхъ (1%—2%-хъ) растворовъ Cuprum Gynocardicum слѣдуетъ предпочитать инъекціямъ концентрированныхъ растворовъ (4%—5%-хъ).

Экспериментальная часть.

Д. И. Петровъ и И. И. Остромысленскій[1]).

1. Дѣйствіе пресыщенныхъ растворовъ α-гинокардово-кислой мѣди.

Опытъ показалъ, что пересыщенные растворы гинокардово-кислой мѣди анормально токсичны. Такъ, свинка № 1, вѣсившая 373 грамма, погибла черезъ мѣсяцъ послѣ инъекціи 1 куб. сант. пересыщеннаго 5% раствора $(C_{17}H_{33}COO)_2$ Cu въ оливковомъ маслѣ, предварительно нагрѣтаго до 35° (оливковое масло растворяетъ при 37° около 1%-та соли). Вскрытіе показало, однако, что опытъ со свинкой № 1 былъ осложненъ патогенной бациллой, обнаруженной въ абсцессахъ селезенки. Всѣ

---

[1]) Опыты съ морскими свинками № 1, № 2 и № 3, были произведены, по моему предложенію, докторомъ Георгіемъ Станиславовичемъ фонъ-Штейнъ, при моемъ нѣкоторомъ участіи. Всѣ операціи съ культурами туберкулезныхъ бациллъ (также и со свинкой № 3), а равно и всѣ послѣдующіе опыты съ морскими свинками, кроликами и бѣлыми мышами ставились, по моему предложенію, докторомъ Дмитріемъ Ивановичемъ Петровымъ. Химическая сторона работы выполнялась лично мною. Работа была произведена въ моей частной химико-бактеріологической лабораторіи (Москва, Маросейка, 11, 28—30). И. О.

остальные внутренніе органы свинки оказались вполнѣ нормальными; некрозъ въ подкожной клѣтчаткѣ найденъ весьма неглубокимъ. Возможно поэтому, что смерть свинки № 1 вовсе не была вызвана инъекціей гинокардата; хотя наше заключеніе о повышенной токсичности пересыщенныхъ растворовъ $(C_{17}H_{33}COO)_2Cu$ было впослѣдствіи подтверждено цѣлымъ рядомъ наблюденій.

Таблица I.

Время наблюденій.	Вѣсъ свинки № 1 въ граммахъ.	Наблюденія.
24 октября	—	Нормальная подвижность конечности; нормальный аппетитъ. Сравн. слѣд. стр.
25 »	355	Общая вялость; угнетенное состояніе; слабый аппетитъ; на мѣстѣ инъекціи обнаружено незначительное затвердѣніе, величиной съ горошину.
26 » 27 » 28 »	319	Затвердѣніе значительно увеличилось; появились шишки; слабый аппетитъ. Затвердѣніе и шишки увеличились.
29 »	—	Инфильтратъ разрастается; мышцы рта конвульсивно сокращаются; зубы и десна чистыя, обычной окраски.
30 »	317	Общіе и мѣстные симптомы отравленія выражены ярче.
31 »	329	Инфильтратъ принялъ мелко-бугорчатую форму, твердую какъ камень.
1 ноября 2 »	322 321	Часть кожи надъ инфильтратомъ омертвѣла; образовалась язва, доходящая до подкожной клѣтчатки, длиной около 8 миллим.
22 »	—	Летальный исходъ.

Опытъ съ морской свинкой № 1.

Приготовленъ пересыщенный 5%-й растворъ гинокардата мѣди въ оливковомъ маслѣ: 9 гр. соли растворено при нагрѣванiи (135°) и взбалтыванiи смѣси въ теченiе 10—15 минутъ въ 180 гр. оливковаго масла. Въ среду 23 октября (1913 г.) охлажденный до 32°—35° растворъ былъ впрыснутъ морской свинкѣ № 1 подъ кожу живота въ количествѣ 1 куб. сант. (Вѣсъ свинки до опыта 373 гр.). Въ тотъ же день у нея обнаружилась слабая подвижность задней конечности, близкой къ мѣсту укола и общее угнетенное состоянiе.

Результаты вскрытiя: некрозъ въ подкожной клѣтчаткѣ оказался неглубокимъ; сердце, легкiя, печень и почки отклоненiй отъ нормы не показали. Въ селезенкѣ многочисленные абсцессы величиной отъ булавочной головки до чечевицы. Посѣвъ произведенъ въ 2-хъ пробиркахъ сокомъ изъ области 2 разныхъ абсцессовъ въ селезенкѣ; въ результатѣ получена бацилла со слегка закругленными краями; окрашивается метиленовой синькой; не разжижаетъ желатины.

Внутреннiе органы (сердце, легкiя, селезенка, печень и почки) были сожжены въ тиглѣ; въ прокаленномъ затѣмъ остаткѣ—мѣди найдено не было.

2. О дѣйствiи насыщенныхъ (1%-хъ) растворовъ Cuprum Ginocardicum въ растительныхъ маслахъ или въ камфарномъ маслѣ на здоровыхъ и на туберкулезныхъ морскихъ свинокъ („Impftuberkulose“). О предохраненiи морскихъ свинокъ отъ зараженiя туберкулезомъ съ помощью Cuprum Ginocardicum.

Морскiя свинки легко переносятъ въ теченiе очень долгаго времени инъекцiи 1%-го раствора α-гинокардовокислой мѣди въ оливковомъ или же въ камфарномъ маслѣ (10% камфары въ миндальномъ маслѣ) по 0,5 куб. сант. черезъ каждые 48 часовъ. При этомъ они остаются совершенно здоровыми; ни мѣстной, ни общей реакцiи не наблюдается. Слѣдуетъ тщательно избѣгать опалесцирующихъ или мутныхъ растворовъ,—иначе въ мѣстѣ укола очень быстро появляется инфильтратъ (смотр. „наблюденiя“ въ таблицѣ II-ой съ 29-го октября по 2-е ноября 1913 г. и сравн. предыдущую таблицу—опытъ съ морской свинкой № 1). Если мѣдная соль выпадаетъ изъ раствора въ формѣ слабой мути, ее слѣдуетъ сполна удалить или отсасыванiемъ раствора

подъ давленіемъ (воронка Бюхнера) или же центрофигурованіемъ его. Выпаденіе соли изъ раствора, повидимому, обусловливается частичнымъ превращеніемъ α-гинокардовокислой мѣди въ нерастворимый β-изомеръ (смотр. ниже).

Съ цѣлью выяснить, предохраняетъ ли данная соль отъ зараженія туберкулезомъ, мы вводили морскимъ свинкамъ № 3 и № 4 (контроль) культуру туберкулезныхъ бациллъ, полученную изъ лабораторіи Ф. М. Блюманталя. Живыя бациллы инъецировались свинкамъ подъ кожу живота на предварительно выбритомъ мѣстѣ въ формѣ эмульсіи (туберкулиновый шприцъ). Предварительная травматизація железъ не примѣнялась.

Культура бациллъ оказалась очень слабо вирулентной. Тѣмъ не менѣе у свинки № 4 не лѣченной мѣдью, вскорѣ былъ доказанъ туберкулезъ (смотр. примѣчанія къ табл. II „наблюденія отъ 5-го декабря). Въ то время какъ свинка № 3, получившая мѣдь до и послѣ инъекціи туберкулезныхъ бациллъ, осталась совершенно здоровой.

Если этотъ фактъ не объясняется различной индивидуальной воспріимчивостью свинокъ по отношенію къ вирусу туберкулеза, мы должны будемъ прійти пока къ слѣд. выводу: „Подкожныя инъекціи гинокардовокислой мѣди предохраняютъ морскихъ свинокъ отъ зараженія туберкулезомъ.

Опыты со свинками №№ 2, 3 и 4. Къ таблицѣ II-ой (см. ниже).

29 октября ни общей, ни мѣстной реакціи на мѣдь не обнаружено; подвижность обычная; аппетитъ нормальный. 30 октября на правой паховой складкѣ свинокъ № 2 и 3, у мѣста инъекціи замѣченъ небольшой инфильтратъ, величиной съ чечевичное зерно; еще при предыдущей инъекціи въ растворѣ обнаруженъ былъ небольшой осадокъ выпавшей мѣдной соли, который теперь былъ удаленъ центрофугированіемъ раствора. Съ 31 октября по 2 ноября въ мѣстахъ прежнихъ впрыскиваній не было замѣчено никакихъ явленій; слѣдовательно, инфильтраты, обнаруженные 30 октября, были вызваны присутствіемъ въ растворѣ выпавшей мѣдной соли.

Съ 5-го по 11-ое ноября никакихъ слѣдовъ отъ предыдущихъ инъекцій.

11 ноября морскимъ свинкамъ № 3 и № 4 введено подъ кожу въ полости живота на предва-

Таблица II.

ВРЕМЯ НАБЛЮДЕНІЙ.	№№ свинокъ.	Вѣсъ свинокъ въ граммахъ.	Количество одно-процентнаго раствора $(C_{17}H_{33}COO)_2Cu$ въ прованскомъ маслѣ; въ кубич. сантим.	Количество одно-процентнаго раствора $(C_{17}H_{33}COO)_2Cu$ въ камфарномъ маслѣ; въ кубич. сантим.	Количество введенной соли въ граммахъ.	Количество введенной мѣди въ граммахъ.	Введено подъ кожу живота эмульсіи туберкулезныхъ бациллъ на физіологическомъ растворѣ.
28 октября . . .	2	599	0,5	—	0,005	0,0005	—
» . . .	3	505	—	0,42	0,0042	0,00042	—
29 » . . .	2	605	—	—	—	—	—
» . . .	3	527	—	—	—	—	—
30 » . . .	2	—	0,5	—	0,01	0,001	—
» . . .	3	—	—	0,42	0,0084	0,00084	—
31 » . . .	2	601	—	—	—	—	—
» . . .	3	535	—	—	—	—	—
1 ноября . . .	2	595	0,5	—	0,015	0,0015	—
» . .	3	532	—	0,42	0,0126	0,00126	—
2 » . . .	2	608	—	—	—	—	—
» . . .	3	526	—	—	—	—	—
5 » . . .	2	613	0,5	—	0,02	0,002	—
» . . .	3	553	—	0,42	0,0168	0,00168	—
7 » . . .	2	628	0,5	—	0,025	0,0025	—
» . . .	3	562	—	0,42	0,021	0,0021	—
9 » . . .	2	613	0,5	—	0,03	0,003	—
» . . .	3	563	—	0,42	0,0252	0,00252	—
11 » . . .	2	594	0,5	—	0,035	0,0035	—
» . . .	3	553	—	0,42	0,0294	0,00294	2капли
» . . .	4	434	—	—	—	—	2капли
13 » . . .	2	—	0,5	—	0,04	0,004	—
» . . .	3	—	—	0,42	0,0336	0,00336	—

ВРЕМЯ НАБЛЮДЕНІЙ.	№№ свинокъ.	Вѣсъ свинокъ въ граммахъ.	Количество одно-процентнаго раствора $(C_{17}H_{33}COO)_2Cu$ въ провансскомъ маслѣ; въ кубич. сантим.	Количество одно-процентнаго раствора $(C_{17}H_{33}COO)_2Cu$ въ камфарномъ маслѣ; въ кубич. сантим.	Количество введенной соли въ граммахъ.	Количество введенной мѣди въ граммахъ.	Введено подъ кожу живота эмульсіи туберкулезныхъ бациллъ на физіологическомъ растворѣ.
13 ноября . . .	4	—	—	—	—	—	—
15 » . . .	2	587	0,5	—	0,045	0,0045	—
» . . .	3	536	—	0,42	0,0378	0,00378	—
» . . .	4	430	—	—	—	—	—
18 » . . .	2	602	0,5	—	0,05	0,005	—
» . . .	3	547	—	0,42	0,042	0,0042	—
» . . .	4	441	—	—	—	—	—
20 » . . .	3	543	—	—	—	—	0,15
» . . .	4	445	—	—	—	—	0,15
22 » . . .	2	602	0.5	—	0,055	0,0055	—
» . . .	3	521	—	0,42	0,0462	0,00462	—
» . . .	4	420	—	—	—	—	—
25 » . . .	2	611	0,5	—	0,06	0,006	—
» . . .	3	538	—	0,42	0,0504	0,00504	—
» . . .	4	440	—	—	—	—	—
27 » . . .	2	624	0,5	—	0,065	0,0065	—
» . . .	3	532	—	0,42	0,0546	0,00546	—
» . . .	4	440	—	—	—	—	—
7 декабря . . .	3	486	—	—	—	—	—
13 » . . .	2	624	—	—	—	—	—
16 » . . .	2	629	0,5	—	0,07	0,007	—
» . . .	3	527	—	0,42	0,0588	0,00588	—
» . . .	4	433	—	—	—	—	—

рительно выбритомъ мѣстѣ двѣ капли эмульсіи отъ чистой культуры туберкулезныхъ бациллъ, полученной изъ лабораторіи Ф. М. Блюменталя.

20 ноября тѣмъ же свинкамъ № 3 и № 4 введено въ прежнихъ условіяхъ по 0,15 куб. сант. эмульсіи туберкулезныхъ бациллъ той же культуры. Предварительная травматизація железъ не примѣнялась.

4 декабря—свинка № 4 больна: общее угнетенное состояніе, неподвижность, слабый аппетитъ и т. д. Свинки № 2 и № 3 совершенно здоровы.

5 декабря у свинки № 4 въ лѣвомъ паху обнаружено два крупныхъ пакета железъ. Одинъ изъ нихъ вырѣзанъ подъ эфирнымъ наркозомъ; разрѣзъ зашитъ двумя нитяными швами и заклеенъ коллодіумомъ. Вылущенная железа довольно мягкая на ощупь, величиной съ крымскій орѣхъ; внутри ея бѣлой творожистой массы обнаружена въ небольшомъ количествѣ туберкулезная бацилла (окраска по Ziehl-Nelsen'у; посѣвъ на глицериновомъ агарѣ и на сывороткѣ).

Съ 16 декабря инъекціи мѣди не производились: при данныхъ условіяхъ свинки могутъ, повидимому, переносить произвольно большое число впрыскиваній.

Въ дальнѣйшемъ свинки № 2 и № 3—въ противоположность свинкѣ № 4—зараженной туберкулезомъ, но не получившей мѣди, оставались все время совершенно здоровыми: нормальный аппетитъ и подвижность; нормальная температура (данныя къ сожалѣнію утеряны); непрерывное прибавленіе въ вѣсѣ. Въ концѣ февраля 1914 года свинки № 2 и № 3 были использованы для опытовъ съ дифтерійнымъ токсиномъ [1]).

3. О подкожныхъ инъекціяхъ Cuprum Gynocardicum въ растворѣ метиловаго эфира гинокардовой кислоты [2]).

Метиловый эфиръ гинокардовой кислоты при нормальной температурѣ растворяетъ около 4% — 5% Cuprum Gynocardicum. Однако, растворъ необходимо готовить при высокой температурѣ (120°—130°). Охлажденный 4% растворъ, прозрачный и красиво окрашенный въ зеленовато-синій цвѣтъ, сохраняется при 37,5°

[1]) См. выше.

[2]) Метиловый эфиръ гинокардовой кислоты былъ полученъ и описанъ . И. Остромысленскимъ и А. М. Бергманомъ.

около одной недѣли безъ измѣненія. Затѣмъ, гинокардатъ постепенно выпадаетъ изъ раствора. Явленіе это объясняется, по крайней мѣрѣ отчасти, превращеніемъ α-соли въ нерастворимый β-изомеръ, т. к. послѣ удаленія всей выпавшей соли данный растворъ попрежнему продолжаетъ постепенно выдѣлять ее даже при храненіи въ герметически закрытомъ сосудѣ; не говоря уже о томъ, что данный растворитель (метиловый эфиръ гинокардовой кислоты) кипитъ около 330° и слѣд. онъ могъ бы испаряться лишь въ ничтожномъ количествѣ.

Поэтому непрекращающееся выпаденіе гинокардата нельзя отнести на счетъ перехода пересыщеннаго состоянія раствора въ насыщенное состояніе. Въ дѣйствительности, первоначально выпадающій осадокъ содержитъ какъ α-, такъ и β- соль.

Превращеніе $\alpha \rightarrow \beta$ протекаетъ въ растворѣ даннаго эфира медленнѣе, чѣмъ въ растворѣ свободной олеиновой кислоты. Поэтому можно было ожидать, что этотъ метиловый эфиръ окажется болѣе подходящимъ растворителемъ: въ свѣжемъ состояніи онъ можетъ всосаться организмомъ прежде, чѣмъ появится нерастворимый β-изомеръ.

Опытъ вполнѣ подтвердилъ этотъ выводъ.

Опыты съ мышами №№ 1, 2, 3 и 4.

1. Бѣлая мышь № 1 (вѣсившая 16,5 гр.): впрыснуто 17-го декабря 1913 года подъ кожу у хвоста 0,1 куб. сант. 1% раствора Cuprum Gynocardicum въ кунжутномъ маслѣ. Черезъ 8 дней на мѣстѣ впрыскиванія появился небольшой некрозъ, очень скоро зарубцевавшійся.

2. Бѣлая мышь № 2: 23 января 1914 года впрыснуто 0,05 куб. сант. 1%-го раствора гинокардата мѣди въ метиловомъ эфирѣ гинокардовой кислоты.

3. Бѣлая мышь № 3: 26 января впрыснуто 0,1 куб сант. того же раствора Cuprum Gynocardicum.

4. Бѣлая мышь № 4 (контрольный опытъ): 26 января впрыснуто 0,2 куб. сант. чистаго метиловаго эфира гинокардовой кислоты.

По истеченіи мѣсяца и 10 дней всѣ эти мыши были найдены совершенно здоровыми, ни некрозовъ, ни сколько-нибудь замѣтныхъ инфильтратовъ обнаружено не было. Пересажены къ здоровымъ мышамъ въ общую клѣтку.

Аналогичный результатъ былъ полученъ при опытахъ съ кроликами (таблица III).

Таблица III.

Время наблюде-ній.	№№ кроликовъ.	Вѣсъ кроликовъ въ граммахъ.	Колич. впрыснутаго 4% раствора Cuprum Gynocardicum въ метилов. эфирѣ гинокардов. кислоты; куб. сант.	Колич. впрыснутаго 1,3% раствора въ томъ же растворител., кубич. сантим.	Время наблюде-ній.	№№ кроликовъ.	Вѣсъ кроликовъ въ граммахъ.
2 мая	1	1772	0,5	—	24 мая	1	1805
3 »	1	1747	—	—	24 »	2	1655
5 »	1	1745	—	—	24 »	3	1042
6 »	1	1745	0,5	—	26 »	1	1855
6 »	2	1787	0,5	—	26 »	2	1692
7 »	1	1745	—	—	26 »	3	1037
7 »	2	1765	—	—	28 »	1	1885
8 »	1	1705	—	—	28 »	2	1738
8 »	2	1705	—	—	28 »	3	1060
10 »	1	1742	—	—	30 »	1	1882
10 »	2	1725	—	—	30 »	2	1747
12 »	1	1809	—	—	30 »	3	1075
12 »	2	1737	—	—	I іюня	1	1894
13 »	1	—	—	1,5	1 »	2	1764
13 »	2	—	—	1,5	1 »	3	1067
14 »	1	1830	—	—	3 »	1	1924
14 »	2	1753	—	—	3 »	2	1786
16 »	1	1865	—	—	3 »	3	1067
16 »	2	1755	—	—	5 »	1	1944
17 »	1	1880	—	—	5 »	2	1816
17 »	2	1770	—	—	5 »	3	1072
19 »	1	1900	—	—	7 »	1	1939
19 »	2	1805	—	—	7 »	2	1820
21 »	1	1888	—	—	7 »	3	1072
21 »	2	1785	—	—	9 »	1	1939
22 »	1	1828	—	—	9 »	2	1822
22 »	2	1720	—	—	9 »	3	1070
»	3	1052	0,5	—	10 »	1	1938
23 »	1	1828	—	—	10 »	2	1830
23 »	2	1720	—	—	10 »	3	1067
23 »	3	1015	—	—			

Опыты съ кроликами №№ 1, 2 и 3; инъекціи гинокардата производились подъ кожу бедра на предварительно выстриженномъ мѣстѣ.

6-го мая у кролика №№ 1 на мѣстѣ прежней инъекціи обнаруженъ небольшой инфильтратъ. 13-го мая у кроликовъ № 1 и № 2 отъ прежнихъ впрыскиваній не осталось никакихъ слѣдовъ. 17-го мая у обоихъ кроликовъ обнаружены въ мѣстѣ инъекцій обширные инфильтраты. 22-го мая у обоихъ кроликовъ № 1 и № 2 инфильтраты еще обширнѣе; у кролика № 2 въ нижней части инфильтрата появилось изъязвленіе. Съ 26-го мая кроликъ № 1 и № 2 совершенно здоровы; также здоровъ и кроликъ № 3, у котораго никакой реакціи на мѣдь (кромѣ незначительной потери вѣса) замѣчено не было.

Въ дальнѣйшемъ кролики № 1, 2 и 3 оставались совершенно здоровыми и прибавлялись въ вѣсѣ. Инфильтраты разсосались безъ внѣшней помощи; изъязвленіе у кролика № 2 подсохло и зарубцевалось. Пересажены къ нормальнымъ кроликамъ.

4. О внутривенныхъ инъекціяхъ Cuprum Gynocardicum въ растворѣ метиловаго эфира гинокардовой кислоты.

Внутривенная инъекція Cuprum Gynocardicum переносится животными относительно легко. Смертельную дозу при двукратной внутривенной инъекціи 4% раствора $(C_{17}H_{33}COO)_2Cu$ въ метиловомъ эфирѣ гинокардовой кислоты составляетъ для кролика 0,5 куб. сант. Итого 1 куб. сант., содержащій 0,04 гр. соли. Вливать растворъ необходимо весьма медленно. Не исключается, что острое отравленіе кролика № 4 (табл. IV) отчасти было вызвано растворителемъ или непосредственно самимъ по себѣ [1]) или же благодаря его изомеризующему дѣйствію на гинокардатъ мѣди (смотр. выше о выпаденіи β-изомера изъ растворовъ въ метиловомъ эфирѣ гинокардовой кислоты).

---

[1]) Токсичность метиловаго эфира гинокардовой кислоты теоретически должна быть близка токсичности масла шольмогры (глицеридъ гинокардовой кислоты).

Таблица IV.

Вѣсъ кролика № 4.	Количество влитаго въ ушную вену $4^0/_0$ раствора $(C_{17}H_{33}COO)_2Cu$ въ метиловомъ эфирѣ.	Время наблюденій и опытовъ.	Результаты вскрытія.
1750	0,5	2 мая.	На вскрытіи обнаружена рѣзкая гиперемія внутреннихъ органовъ: почекъ, печени, легкихъ.
1720	—	3 »	
1656	—	5 »	
1656	0,5	6 »	
†	—	7 »	

5. О Cuprum Gynocardicum въ растворѣ свободной олеиновой кислоты.

Теоретически можно было надѣяться достичь особенно цѣнныхъ результатовъ при инъекціяхъ Cuprum Gynocardicum въ растворѣ какой нибудь безвредной кислоты. Свободныя кислоты нейтрализуютъ всѣ до сихъ поръ извѣстные токсины патогенныхъ бациллъ; они являются какъ бы универсальнымъ противоядіемъ токмикроорганизмовъ; особенно-же амфотерныя кислоты, которыя даютъ молекулярно дисперсный растворъ [1]).

Мы изучали, поэтому, дѣйствіе Cuprum Gynocardicum въ растворѣ свободной олеиновой кислоты. Гинокардатъ мѣди растворяется въ свободной олеиновой кислотѣ въ количествѣ $4^0/_0$. Однако, при стояніи этихъ растворовъ (37°,5) соль день за днемъ постепенно выпадаетъ. Очевидно здѣсь происходитъ превращеніе α-соли въ нерастворимый β-изомеръ; причемъ, это превращеніе наступаетъ раньше (черезъ 2—3 сутокъ) и протекаетъ быстрѣе, чѣмъ въ растворѣ метиловаго эфира гинокардовой кислоты (см. выше).

Въ соотвѣтствіи съ этимъ фактомъ мы наблюдали сильную мѣстную реакцію при инъекціи $4^0/_0$-го раствора Cuprum Gyno-

[1]) Сравн.: И. И. Остромысленскій и Д. И. Петровъ. Этотъ же выпускъ Ж. Р. Х. О.

cardicum въ свободной олеиновой кислотѣ (см. ниже опытъ съ морской свинкой № 5); хотя опытная свинка оставалась здоровой и даже прибавлялась въ вѣсѣ; общей же реакціи не наблюдалось. Очевидно, данный растворъ, не успѣвая всосаться, выдѣлялъ нерастворимый β-изомеръ; отсюда—инфильтраты и некрозы. Аналогичный фактъ уже наблюдался нами и описанъ въ предыдущихъ опытахъ (сравн. напр. прив. выше опытъ съ морской свинкой № 1; опытъ со свинками № 2 и № 3; наблюденія 30 октября—2-го ноября и опыты съ кроликами № 1 и № 2, наблюденія отъ 22-го мая).

Возможно, однако, что появленіе инфильтрата у морской свинки № 5 отчасти обусловливается дѣйствіемъ свободной олеиновой кислоты.

Опытъ съ морской свинкой № 5:

10-го декабря — 1913 года морской свинкѣ № 5, вѣсившей 443 гр. введено подъ кожу живота, на предварительно выбритомъ мѣстѣ 1,5 дѣленія прав. шприца 4%-аго раствора Cuprum Gynocardicum въ олеиновой кислотѣ (т. е. 0,005 гр. указанной соли).

12-го декабря — въ мѣстѣ инъекціи у свинки № 5 обнаруженъ рѣзкій инфильтратъ.

16-го декабря — инфильтратъ очень рѣзкій; состоитъ изъ трехъ частей величиной до голубинаго яйца. Какихъ нибудь общихъ явленій отравленія или общей реакціи на мѣдь и кислоту не наблюдается: свинка совершенно здорова. Вѣсъ 473 грамма; за 6 дней отъ момента инъекціи вѣсъ этой свинки увеличился на 30 гр.

6. О подкожныхъ инъекціяхъ Cuprum Gynocardicum въ растворѣ вазогена.

5%-ые растворы Cuprum Gynocardicum всасываются относительно легко; они отличаются, кромѣ того, достаточною прочностію; въ теченіе, по крайней мѣрѣ, нѣсколькихъ недѣль они не выдѣляютъ никакихъ осадковъ. Подкожныя инъекціи 5%-го раствора легко переносятся бѣлыми мышами и кроликами; при правильно поставленномъ опытѣ мѣстная реакція отсутствуетъ вполнѣ; наблюдается лишь временная потеря въ вѣсѣ.

Опытъ съ кроликомъ № 5. Инъекція кролику № 5 производилась подъ кожу бедра, въ предварительно выстриженномъ мѣстѣ.

Таблица V.

Время наблюденій и опытовъ.	Количество впрыснутаго кролику № 5 5% раствора Cuprum Gynocardicum въ вазогенѣ (куб. сант.)	Вѣсъ кролика № 5.
20 іюня	0,5	1780
21 »	—	1755
23 »	—	1690
25 »	0,5	1650
27 »	—	1600
30 »	—	1640
2 іюля	—	1635
4 »	—	1575
5 »	0,5	1575
7 »	—	1545
9 »	—	1531
11 »	—	1511

23-го іюня у кролика № 5 обнаружено въ области впрыскиванія затвердѣніе величиной съ горошину. Никакихъ инфильтратовъ или изъязвленій не было. Растворъ гинокардата передъ вторичной инъекціей былъ стерилизованъ кипяченіемъ въ теченіе 1 минуты. 5 іюля у кролика № 5 на мѣстѣ впрыскиваній не осталось никакихъ слѣдовъ.

Опыты съ бѣлыми мышами № 5 и № 6 (табл. IV). Растворъ $(C_{17}H_{33}COO)_2Cu$ — тотъ же самый (5%-й въ вазогенѣ). Инъекція производилась подъ кожу у хвоста въ предварительно выстриженное мѣсто; контрольная мышь № 6 получила при тѣхъ же условіяхъ 0,1 куб. сант. чистаго вазогена.

Таблица VI.

№№ бѣлыхъ мышей.	Время наблюденій и опытовъ.	Вѣсъ бѣлыхъ мышей.	Наблюденія.
5	20 іюня	Около 16—18 граммъ.	
6	20 »		
5	23 »		Въ мѣстѣ инъекціи обнаруженъ маленькій некрозъ величиной съ двѣ булавочныхъ головки.
6	23 »		Никакихъ слѣдовъ инъекціи.

Въ дальнѣйшемъ мыши оставались совершенно здоровыми; некрозъ у мыши № 5 зарубцевался вполнѣ. Переведены въ общую клѣтку.

7. Попытки лѣченія больныхъ туберкулезомъ морскихъ свинокъ Cuprum Gynocardicum въ растворѣ метиловаго эфира гинокардовой кислоты („Impftuberkulose").

Опыты съ морскими свинками № 6 и № 7 устанавливаютъ слѣдующее положеніе: подкожная инъекція Cuprum Gynocardicum въ количествѣ всего 0,0065 гр. или излѣчиваетъ совершенно или-же весьма удлиняетъ жизнь больныхъ туберкулезомъ морскихъ свинокъ („Impftuberkulose"); причемъ, это явленіе наблюдается даже въ томъ случаѣ, когда порція туберкулезныхъ бациллъ, полученная опытной свинкой, убиваетъ контрольную свинку на шестой день (табл. VII).

Аналогичный фактъ уже былъ описанъ нами выше (см. судьбу морскихъ свинокъ № 3 и № 4).

21-го мая 1914 года морскимъ свинкамъ № 6 и № 7 введено внутри-брюшинно по половинѣ трубки предварительно гомогенизированной агарной культуры bac. tuberkul. human [1]).

22-го мая свинкѣ № 6 введено подъ кожу 0,5 куб. сант. 1,3% раствора Cuprum Gynocardicum въ метиловомъ эфирѣ гинокардовой кислоты.

---

[1]) Къ стерилизованному физіологическому раствору NaCl въ стерилизованной пробиркѣ прибавлена агарная культура бациллъ, смѣсь встряхивалась съ мелкими осколками стекла около 15 минутъ и затѣмъ осторожно (медленно) центрофугировалась около 10 минутъ для удаленія комочковъ.

Таблица VII.

Первоначальный вѣсъ свинокъ.	№№ свинокъ.	Колич. введеннаго $(C_{17}H_{33}COO)_2$ Cu въ граммахъ.	Ежедневный вѣсъ опытныхъ свинокъ.						Наблюденія.
			22 мая.	23 мая.	24 мая.	25 мая.	26 мая.	27 мая.	
542	6	0,0065	510	—	500	—	516	523	Остается здоровой долгое время.
624	7	0	600	—	601	—	600	†	Летальный исходъ.

8. Попытки лѣченія туберкулеза морскихъ свинокъ Cuprum Gynocardicum въ растворѣ вазогена.

Здѣсь былъ полученъ результатъ вполнѣ аналогичный предыдущемъ опытамъ; двукратная подкожная инъекція Cuprum Gynocardicum (всего 0,01 гр. соли) или излѣчиваетъ совершенно или-же весьма удлиняетъ жизнь больныхъ туберкулезомъ морскихъ свинокъ („Impftuberkulose"); причемъ, это явленіе наблюдается даже въ томъ случаѣ, когда порція туберкулезныхъ бациллъ, полученная опытной свинкой, убиваетъ контрольную свинку на четвертый день (табл. VIII).

Пяти морскимъ свинкамъ №№ 8, 9, 10, 11 и 12 впрыснуто 5-го іюля 1914 года по 0,5 куб. сант. предварительно гомогенизированной молодой агарной культуры bacill. tuberk. human изъ цѣльной пробирки. Культура для посѣва (разводки) была получена изъ Московскаго Частнаго Химико-Бактеріологическаго Института „Иммунитетъ".

Утромъ 9-го іюля свинка № 8 была найдена мертвой. Всѣмъ остальнымъ, оставшимся свинкамъ было введено подъ кожу живота по 0,1 куб. сант. 5%-го раствора гинокардовокислой мѣди въ вазогенѣ. 12-го іюля свинки эти получили еще по 0,1 куб. сант. того-же раствора гинокардовокислой мѣди. Въ мѣстахъ прежнихъ инъекцій замѣчены легкія воспаленія.

Таблица VIII.

№№ свинокъ, зараженныхъ tuberk.	Первоначальный вѣсъ свинокъ.	Количество $(C_{17}H_{33}COO)_2Cu$, введенн. свинкамъ двумя инъекціями.	Вѣсъ опытныхъ свинокъ, зараженныхъ bac. tuberk. human. Іюль 1914 года.																	
			6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
8	277	0	265	258	247	†														
9	290	0,01	281	277	265	253	—	245	235	220	†									
10	260	0,01	252	248	237	217	—	198	191	180	†									
11	178	0,01	171	167	158	147	—	141	138	130	†									
12	227	0,01	220	215	205	200	—	191	181	184	180	180	178	178	177	175	172	166	168	165

Въ результатѣ —свинки № 9, № 10 и № 11 пережили свинку № 8 (не получившую гинокардата) на 4 дня, а свинка № 12-й— на 15-ть и можетъ быть болѣе дней (смотри таблицу) [1]).

9. О растворахъ Cuprum Gynocardicum.

Въ заключенie нѣсколько словъ о приготовленiи растворовъ α-$(C_{17}H_{33}COO)_2Cu$. Полученie этого вещества и его свойства уже описаны мною и А. М. Бергманомъ достаточно подробно. Химически чистая α-соль постепенно превращается (даже при храненiи въ герметически закрытомъ сосудѣ) въ нерастворимый β-изомеръ; однако, полное превращенie α→β протекаетъ весьма медленно. Почти при всѣхъ нашихъ опытахъ, описанныхъ выше, мы исходили изъ смѣси α и β-Cuprum Gynocardicum, причемъ, нерастворимый β-изомеръ составлялъ главную массу этихъ смѣсей. Для изоляцiи α-Cuprum Gynocardicum мы поступали слѣд. образ.: Опредѣленная навѣска смѣси α-и β-солей (*a*) экстрагировалась эфиромъ въ аппаратѣ Сокслета. Нерастворившiйся остатокъ β соли (*b*) взвѣшивался послѣ удаленiя эфира. Затѣмъ къ эфирной вытяжкѣ, содержащей *a*—*b* вѣс. ед. α-соли прибавлялось нужное количество растительнаго масла, вазогена или другого растворителя. Эфиръ удалялся сполна перегонкой на водяной банѣ и потомъ на масляной банѣ при 130°—150°; остающiйся при этомъ въ перегонной колбѣ растворъ, послѣ охлажденiя въ стерильныхъ условiяхъ, непосредственно употреблялся для инъекцiй.

---

[1]) Работы моей лабораторiи здѣсь были временно прiостановлены по поводу войны и мы, къ сожалѣнiю, не имѣли возможности прослѣдить за дальнѣйшей судьбой свинки № 12.

О возстановляющей способности гидросѣрнистой кислоты.

1. Дѣйствіе гидросульфита натрія на металлическій селенъ и теллуръ.

Л. А. Чугаева и В. Г. Хлопина.

Способность нѣкоторыхъ металловъ напр. Zn, Fe и др. растворяться въ растворахъ сѣрнистой кислоты безъ выдѣленія газа съ образованіемъ красно-желтыхъ растворовъ, обладающихъ энергичной возстановительной способностью заставила еще Шенбейна предположить, что здѣсь дѣло идетъ о низшихъ степеняхъ окисленія сѣры. Однако только Шютценбергеру [1]) удалось выдѣлить хотя и въ не совсѣмъ чистомъ видѣ, соли новой кислоты получившей названіе гидросѣрнистой. Шютценбергеръ приписалъ этой кислотѣ формулу H_2SO_2, а ея натріевой соли формулу $NaHSO_2$.

Позднѣйшія работы Бернтсена [2]), Бальцена [3]), Еллинека [4]), Муассана [5]) и др. показали, что составъ солей гидросѣрнистой кислоты иной, и имъ отвѣчаетъ формула $Me_2S_2O_4$. Въ пользу этой послѣдней формулы говоритъ: во 1) степень окисленія сѣры въ гидросульфитѣ, тщательно опредѣленная Бернтсеномъ, и отвѣчающая окислу S_2O_3, что даетъ для простѣйшей соли формулу $S_2O_3Me_2O + Me_2S_2O_4$; 2) анализъ чистаго гидрата натровой соли гидросѣрнистой кислоты, имѣющаго по Бернтсену и Бальцену составъ $Na_2S_2O_4 + 2H_2O$; 3) изученіе эквивалентной электропроводности растворовъ гидросульфита натрія выполненное Еллинекомъ, который нашелъ для валентности остатка гидросѣрнистой кислоты величину 1,8, что также согласуется съ формулой $Na_2S_2O_4$ и, наконецъ, въ 4) синтезъ солей гидросѣрнистой кислоты изъ водородистыхъ соединеній металловъ и сѣрнистаго газа по уравненію $2MeH + 2SO_2 = Me_2S_2O_4 + H_2$, (Муассанъ).

Что касается до строенія гидросѣрнистой кислоты, то для его выясненія оказалось особенно важнымъ расщепленіе, которое она претерпѣваетъ при дѣйствіи алдегидовъ и кетоновъ. Особенно

---

[1]) Schützenberger. Bull. (2), **12**, 123 [*1869*].

[2]) Bernthsen. Ber., **14**, 438 [*1881*]. Ann. Chem. Pharm. Lieb., **208**, 142 [*1881*]; **211**, 285 [*1882*].

[3]) Bernthsen u. Balzen. Ber., **33**, 126 [*1900*].

[4]) Jellineck. „Das Hydrosulfit“, *1912*.

[5]) Moissan. C. R., **135**, 647 [*1902*].

подробно изучено дѣйствіе формалдеѓида. При всѣхъ этихъ реакціяхъ гидросѣрнистая кислота ведетъ себя какъ смѣшанный ангидридъ сѣрнистой и сульфоксиловой кислотъ H_2SO_3 и H_2SO_2. Послѣдняя, такимъ образомъ, имѣетъ составъ, который Шютценбергеръ приписывалъ самой гидросѣрнистой кислотѣ. При дѣйствіи на гидросульфитъ натрія формалдегида, послѣдній распредѣляется между кислыми солями сѣрнистой и сульфоксиловой кислотъ. Формалдегидное соединенія сульфоксиловой кислоты образуетъ технически важный продуктъ ронгалитъ $CH_2(OH).SO_2Na$.

На основаніи всѣхъ имѣющихся пока въ нашемъ распоряженіи данныхъ гидросѣрнисто-натровой соли слѣдуетъ приписать такое строеніе [1]):

$$\begin{array}{l} O = S - O - Na \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; O \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; S - O - Na. \end{array}$$

Въ настоящее время гидросульфитъ натрія—самая распространенная изъ солей гидросѣрнистой кислоты — получается обычно или возстановленіемъ кислаго сѣрнисто кислаго натрія цинкомъ по уравненію:

$$4NaHSO_3 + Zn = ZnSO_3 + Na_2SO_3 + Na_2S_2O_4 + 2H_2O.$$

или при катодномъ возстановленіи кислаго сѣрнисто-кислаго натрія при его электролизѣ:

$$2NaHSO_3 + H_2 = Na_2S_2O_4 + 2H_2O.$$

Онъ является чрезвычайно сильнымъ возстановителемъ и находитъ себѣ широкое примѣненіе въ красильномъ дѣлѣ. По Брунку [2]) гидросульфитомъ можно также пользоваться при анализѣ, такъ какъ онъ дѣйствуетъ на соли многихъ тяжелыхъ металловъ, возстановляя ихъ до свободнаго металла или осаждая изъ нихъ соотв. сѣрнистыя соединенія. Въ своей работѣ Брункъ упоминаетъ между прочимъ, что гидросѣрнисто-натріевая соль выдѣляетъ изъ солей теллуристой и селенистой кислотъ теллуръ и селенъ. Въ нашей лабораторіи было замѣчено, что если вести осажденіе

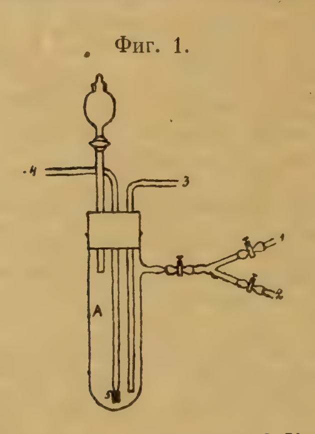
---

[1]) Или таутомерное, напр.: $\begin{array}{l} O = S - ONa \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; O \\ \quad\;\; | \\ O = S - Na \end{array}$.

[2]) Brunck. A., **336**, 281 [*1904*].

теллура въ щелочной средѣ, то выдѣляющійся черный осадокъ теллура растворяется отчасти при избыткѣ гидросульфита съ фіолетовымъ цвѣтомъ, характернымъ для растворовъ полителлуристыхъ металловъ. Болѣе внимательное изученіе этого явленія показало, что мелко измельченный теллуръ при нагрѣваніи его въ запаянной пробиркѣ до 70°—80° на водяной банѣ со щелочнымъ растворомъ гидросульфита натрія довольно легко переходитъ въ растворъ, причемъ окрашенная первоначально въ интенсивно фіолетовый цвѣтъ жидкость постепенно обезцвѣчивается. При охлажденіи получающагося безцвѣтнаго (слабо желтоватаго) раствора изъ него выдѣляются въ зависимости отъ быстроты охлажденія и мелкія безцвѣтныя иглы или довольно большіе призматическіе кристаллы, трудно растворимые на холоду въ щелочахъ, легче въ водѣ. Кристаллы эти чрезвычайно легко разлагаются при соприкосновеніи съ воздухомъ и выдѣляютъ теллуръ. Такъ, если пробирку съ полученнымъ безцвѣтнымъ растворомъ вскрыть на воздухѣ, то жидкость мгновенно окрашивается въ интенсивнофіолетовый цвѣтъ и по прошествіи нѣсколькихъ секундъ, покрывается блестящей пленкой теллура. Раствореніе лучше всего происходитъ, если придерживаться слѣдующей пропорціи 0,1 дг. Te + 0,4 дг. $Na_2S_2O_4$ + 4 кб. ст. 10% NaOH. Для полученія образующагося нестойкаго соединенія теллура въ чистомъ видѣ и изученія хода реакціи мы воспользовались слѣдующимъ простымъ приспособленіемъ, позволяющимъ производить всѣ операціи безъ доступа воздуха (фиг. 1).

Фиг. 1.



1. Къ сосуду со спиртомъ. 2. Къ сосуду съ водой. 3. Къ прибору съ водородомъ. 4. Къ пріемнику для маточнаго раствора и промывныхъ водъ и къ водоструйному насосу. 5. Фильтръ.

Въ сосудъ *A* насыпаются отвѣшанныя количества мелкоизмельченнаго теллура и гидросульфита натрія и затѣмъ приливается 10% NaOH. Опытъ показалъ, что удобнѣе брать теллура не свыше 0,5 гр. Пропорція сохранялась та-же, что указано выше. Послѣ этого сосудъ *A* замыкался пробкой и чрезъ трубку (4) присоединялся къ водоструйному насосу. Послѣ эвакуаціи система заполнялась водородомъ, поступавшимъ изъ прибора черезъ трубку (3). Эвакуированіе и заполненіе водородомъ повторялось раза два,

три послѣ чего устанавливался постоянный не особенно быстрый токъ водорода, поступавшаго въ систему черезъ (3) и выходившаго наружу попеременно черезъ одинъ изъ двухъ сосудовъ, соединенныхъ съ A трубками (1) и (2) и наполненныхъ водой или спиртомъ, которые должны были потомъ служить для промыванія полученнаго осадка. Послѣ этого сосудъ A погружался въ баню, нагрѣтую до 70°—80° и теллуръ растворялся при постоянномъ взбалтываніи отъ руки. По обезцвѣчиваніи жидкости, она медленно охлаждалась и по окончаніи кристаллизаціи маточный растворъ отсасывался отъ кристалловъ черезъ трубку (4), въ нижней части которой помѣщался фильтръ изъ ваты (5), и которая опускалась по возможности до самаго дна сосуда, въ особый пріемникъ, гдѣ потомъ и подвергался анализу.

Освобожденные по возможности отъ маточнаго раствора кристаллы растворялись при нагрѣваніи въ небольшомъ количествѣ воды, которая пересасывалась въ сосудъ A черезъ трубку (2). (Какъ вода, такъ и спиртъ предварительно тщательно освобождались отъ кислорода путемъ кипяченія и эвакуаціи, съ послѣдующимъ заполненіемъ водородомъ). По быстромъ охлажденіи, маточный растворъ вновь отсасывался отъ кристаллической массы, и эта операція растворенія и кристаллизаціи повторялась еще разъ, послѣ чего осадокъ промывался еще раза два три водой. Попытки высушить очищенные такимъ образомъ кристаллы не увѣнчались успѣхомъ, такъ какъ при высушиваніи путемъ эвакуаціи они очень быстро вывѣтриваются, теряютъ свой блескъ и затѣмъ начинаютъ сѣрѣть отъ выдѣляющагося теллура. Эта потеря блеска и вывѣтриваніе наступаютъ почти мгновенно, если смочить ихъ спиртомъ. Въ виду этого мы отказались отъ полученія этого соединенія въ сухомъ состояніи и удовольствовались его количественнымъ анализомъ и опредѣленіемъ атомнаго отношенія входящихъ въ его составъ элементовъ. Количественный анализъ показалъ, что въ составъ этого соединенія перекристаллизованнаго и промытаго входитъ только Te и Na, сѣра же отсутствуетъ. Для опредѣленія атомнаго отношенія неопредѣленное количество чистаго вещества растворялось въ водѣ, послѣ чего сосудъ A открывался, разобщался отъ остальныхъ частей прибора, и растворъ нагрѣвался на водяной банѣ до полнаго обезцвѣчиванія. Теллуръ садится при этомъ въ видѣ объемистаго чернаго осадка на дно сосуда и легко можетъ быть отфильтрованъ черезъ тигель Гуча. Тигель высушивался съ осадкомъ при

100° и взвѣшивался, а въ фильтратѣ NaOH опредѣлялся титрованіемъ $^1/_{10}$ норм. сѣрной кислотой.

Найдено: Te = 0,2288 гр.
Na = 0,0859 гр.

Для формулы Na_2Te.

Вычислено Na : Te = 2 : 1;
Найдено: Na : Te = 2,08 : 1.

Для, того, чтобы окончательно убѣдиться въ томъ, что передъ нами имѣется дѣйствительно гидратъ [1]) теллуристаго натрія, нами была сдѣлана попытка получить при дѣйствіи на наше вещество галоидогидриномъ какое нибудь органическое производное теллура. Съ этой цѣлью нами былъ избранъ хлористый бензилъ и путемъ кипяченія раствора нашего соединенія съ вычисленнымъ количествомъ хлористаго бензила на водяной банѣ въ струѣ водорода въ теченіи 2—3 часовъ или лучше (этимъ способомъ мы и пользовались въ дальнѣйшемъ), путемъ кипяченія съ растворомъ хлористаго диметилфенилбензиламмонія [2]) было получено соотвѣтствующее бензиловое производное теллура. По окончаніи реакціи, образующійся диметиланилинъ и небольшое количество бензиловаго спирта отгонялись съ водянымъ паромъ. Не перегнавшаяся часть извлекалась эфиромъ [3]), растворъ фильтровался и эфиръ испарялся въ вакуумѣ, причемъ теллуридъ выкристаллизовывался въ видѣ блѣдно-желтыхъ (почти безцвѣтныхъ) иголъ. Отжатый между листами пропускной бумаги препаратъ плавился при 53°—53,5°.

Анализъ его далъ слѣдующіе результаты:
0,1261 гр. вещества дали 0,0518 гр. Te.

Для формулы $Te\langle{CH_2-C_6H_5 \atop CH_2-C_6H_5}$ Вычислено: Te = 41,18% Найдено: Te = 41,07%.

Соединеніе это легко растворимо въ эфирѣ, спиртѣ и хлороформѣ, не растворимо въ водѣ. Съ водянымъ паромъ перего-

---

[1]) На то, что въ данномъ случаѣ мы имѣемъ дѣло съ гидратомъ, указываетъ необычайно легкая вывѣтриваемость кристалловъ, о чемъ упоминалось выше.

[2]) Диметилфенилбензиламмоній (лейкотропъ) предложенъ для бензилированія въ водномъ растворѣ А. Е. Порай-Кошицомъ, благодаря любезности котораго въ наше распоряженіе былъ предоставленъ препаратъ этого соединенія.

[3]) Необходимый для этого эфиръ перегонялся надъ Na.

няется, но съ большимъ трудомъ. При храненіи на воздухѣ очень быстро темнѣетъ, причемъ выдѣляется металлическій теллуръ. Запахъ довольно рѣзкій (чесночный), хотя и не сильный.

Такимъ образомъ не оставалось никакого сомнѣнія, что получающійся при дѣйствіи гидросульфита натрія на металлическій теллуръ продуктъ есть ни что иное, какъ гидратъ теллуристаго натрія. Что мы имѣемъ здѣсь дѣло съ гидратомъ, на это указываетъ какъ самый внѣшній видъ кристалловъ, такъ и, въ особенности, легкая ихъ вывѣтриваемость при попыткахъ высушить вещество. Для того, чтобы составить себѣ представленіе о ходѣ нашей реакціи, были проанализированы продукты ея остающіеся въ маточномъ растворѣ. Анализъ раствора показалъ, что въ немъ заключаются кромѣ теллуристаго натрія и избыточнаго ѣдкаго натра еще сѣрнистонатріевая соль Na_2SO_3 и перемѣнное количество сѣрнистаго натра Na_2S.

Если принять во вниманіе, что при нагрѣваніи съ ѣдкими щелочами теллуръ переходитъ отчасти въ растворъ, образуя теллуристый металлъ Me_2Te и теллуритъ Me_2TeO_3, что первый способенъ растворять теллуръ съ образованіемъ полителлуридовъ, а второй редуцироваться гидросульфитомъ до металла, то ходъ нашей реакціи можно себѣ представить слѣдующимъ образомъ. Сначала происходитъ раствореніе нѣкотораго количества теллура въ ѣдкомъ натрѣ, затѣмъ образовавшійся Na_2Fe постепенно переводитъ металлическій теллуръ въ растворъ въ видѣ полителлуридовъ, а эти послѣдніе редуцируются гидросѣрнистонатріевой солью до Na_2Fe. Послѣдній процессъ можно представить слѣдующимъ суммарнымъ уравненіемъ:

$$Na_2S_2O_4 + Na_2Te_2 + 4NaOH = 2Na_2SO_3 + 2Na_2Te + 2H_2O.$$

Аналогичный процессъ возстановленія наблюдался Бинцомъ [1]) при дѣйствіи щелочного раствора гидросульфита на многосѣрнистый натрій. При этой реакціи получается сѣрнистонатровая соль, сѣрнистый натрій и вода, а въ качествѣ промежуточнаго продукта Бинцъ допускаетъ образованіе соединенія $Na . S . SO_2Na$ по уравненію.

$$\begin{matrix} NaSO \\ | \\ O \\ | \\ NaSO_2 \end{matrix} + Na_2S_2 + 2NaOH = Na_2S + Na . S . SO_2Na + Na_2SO_3 + H_2O.$$

---

[1]) Binz. Ber., **38**, 2051 [*1905*].

Возможно, что въ нашемъ случаѣ присоединеніе Te къ „сульфоксиловой“ части молекулы гидросульфита ведетъ къ образованію аналогическаго неустойчиваго соединенія

$$O = S\begin{matrix} \diagup Na \\ \diagdown ONa \end{matrix} + Te = O = S\begin{matrix} \diagup TeNa \\ \diagdown ONa \end{matrix},$$

которое немедленно реагируетъ дальше по уравненію:

$$O = S\begin{matrix} \diagup TeNa \\ \diagdown ONa \end{matrix} + 2NaOH = Na_2Te + O = S\begin{matrix} \diagup ONa \\ \diagdown ONa \end{matrix} + H_2O.$$

Такой ходъ реакціи объясняетъ то обстоятельство, что главнымъ продуктомъ ея является сульфитъ натрія, что же касается сѣрнистаго натрія, то его появленіе можетъ быть объяснено побочной реакціей. Извѣстно [1]), что при нагрѣваніи гидросульфита въ водномъ растворѣ происходитъ образованіе сульфита и гипосульфита.

$$2.\ Na_2S_2O_4 + 2NaOH = Na_2S_2O_3 + 2Na_2SO_3 + H_2O,$$

а этотъ послѣдній по изслѣдованіямъ Бинца при возстановленіи гидросульфитомъ натрія даетъ сѣрнистый натрій, сульфитъ и воду по уравненію:

$$Na_2S_2O_3 + Na_2S_2O_4 + 4NaOH = Na_2S + 3Na_2SO_3 + 2H_2O.$$

То обстоятельство, что количество образующагося Na_2S возрастаетъ при медленномъ теченіи реакціи и сравнительно продолжительномъ нагрѣваніи, подтверждаетъ сдѣланное нами заключеніе. Теченіе побочной реакціи разложенія гидросульфита объясняетъ и то, что намъ не удавалось провести реакціи растворенія теллура до конца при помощи теоретически необходимаго количества гидросѣристонатровой соли. Нѣкоторый убытокъ послѣдняго безусловно необходимъ.

Чрезвычайная неустойчивость гидросульфита натрія затрудняетъ примѣненіе его для полученія теллуристаго натрія въ большихъ количествахъ. Поэтому, желая выработать удобный и быстрый способъ полученія теллуристаго натрія, мы воспользовались продажнымъ р о н г а л и т о м ъ.

Ронгалитъ, являясь производнымъ такъ называемой сульфоксиловой кислоты, имѣетъ соотвѣтственно слѣдующій составъ:

---

[1]) Bernthsen. Lieb. Ann., **208**, 161 [*1881*].

$$CH_2\begin{cases}OH\\OSONa\end{cases}$$

При дѣйствіи щелочнаго раствора ронгалита на металлическій теллуръ, при нагрѣваніи до кипѣнія на водяной банѣ, реакція протекаетъ нѣсколько медленнѣе, чѣмъ съ гидросульфитомъ, но зато гладко, съ образованіемъ того же теллуристаго натрія. Анализъ перекристаллизованнаго и очищеннаго препарата далъ слѣдующіе результаты:

Неопредѣленное количество вещества дало — 0,205 гр. Te и 0,0755 гр. Na.

Для формулы Na_2Te.	Вычислено:	Найдено:
	Na : Te = 2 : 1	Na : Te = 2,04 : 1.

Для полученія теллуристаго натрія по этому способу въ большемъ количествѣ мы пользовались приборомъ, подобнымъ тому, который часто употребляется для полученіи магній-органическихъ соединеній по Гриньяру, съ той только разницей, что черезъ всю систему пропускался еще постоянный токъ водорода. Скорость реакціи зависитъ въ первую очередь отъ степени перемѣшиванія жидкости, такъ что при употребленіи мѣшалки, приводимой въ дѣйствіе электрическимъ моторомъ, вся реакція полученія теллуристаго натрія, не считая времени, потребнаго на вытѣсненіе воздуха, протекаетъ въ $^1/_2$ часа. Маточный растворъ при этомъ содержитъ кромѣ Na_2Te, только еще сѣрнистонатріевую соль и щелочь, сѣрнистый же натрій отсутствуетъ, какъ и слѣдовало ожидать. Въ подтвержденіе того, что и при этой реакціи получается теллуристый натрій мы, какъ и выше, кромѣ опредѣленія атомнаго отношенія получили еще соотвѣтствующее бензильное производное. Такимъ образомъ не остается никакого сомнѣнія, что и здѣсь мы имѣемъ дѣло съ теллуристымъ натріемъ, получающимся по всей вѣроятности по слѣдующему уравненію:

$$CH_2\begin{cases}OH\\OSONa\end{cases} + Te + 2NaOH = HC\begin{cases}O\\H\end{cases} + Na_2Te + Na_2SO_3 + H_2O.$$

Для того, чтобы реакція протекала съ желательной скоростью оказалось наиболѣе выгоднымъ придерживаться слѣдующей пропорціи: 1 гр. Te + 6 гр. ронгалита + 40 куб. сант. $10^0/_0$ NaOH.

Дальнѣйшее приложеніе изученной нами реакціи къ синтезу органическихъ производныхъ теллура не входило въ наши задачи

въ виду того, что надъ этимъ вопросомъ работаетъ въ нашей лабораторіи Э. Х. Фрицманъ.

Совершенно аналогично теллуру относится къ гидросульфиту и ронгалиту селенъ. Реакція съ нимъ протекаетъ нѣсколько медленнѣе, чѣмъ съ теллуромъ, но зато получающійся продуктъ значительно устойчивѣе, что особенно облегчаетъ съ нимъ работу при значительныхъ количествахъ вещества. Въ подтвержденіе того, что и при этихъ реакціяхъ образуется селенистый натрій, нами какъ и выше было получено бензильное производное селена. Перекристаллизованный изъ спирта дибензилселенидъ $(C_6H_5CH_2)_2Se$ выдѣляется въ видѣ прекрасно образованныхъ призматическихъ кристалловъ съ точкой плавленія 45°. По Джексону [1]), дибензилселенидъ плавится при 45,5°.

Для сравненія съ теллуромъ и селеномъ нами были поставлены также опыты съ сѣрой. Однако оказалось, что сѣра въ тѣхъ же условіяхъ растворяется въ щелочномъ растворѣ гидросульфита и ронгалита лишь не значительно, не свыше 8,5%.

Въ заключеніе укажемъ, что реакція между гидросульфитомъ и Te и Se въ малыхъ количествахъ въ запаянныхъ пробиркахъ протекаетъ настолько быстро и гладко, что ее можно рекомендовать въ качествѣ лекціоннаго опыта для демонстраціи полученія теллуристаго и селенистаго натрія.

Въ заключеніе резюмируемъ главнѣйшіе результаты этой работы.

1) Была изучена реакція между щелочными растворами гидросульфита и ронгалита и металлическимъ Te и Se.

2) Впервые удалось получить гидратъ теллуристаго натрія въ видѣ кристаллогидрата.

3) Удалось выработать методъ полученія теллуристаго и селенистаго натрія для препаративныхъ цѣлей.

4) Впервые былъ полученъ и проанализированъ дибензилтеллуридъ.

---

[1]) Jackson. Lieb. Ann., **179**, 8.

Изъ лабораторіи физической химіи Императорскаго Казанскаго Университета.

Къ вопросу о депрессіи точки замерзанія.

В. А. Вильде и А. Я. Богородскаго.

Какъ извѣстно точка замерзанія жидкости испытываетъ депрессію, когда въ жидкости растворено какое нибудь вещество.

Величина этой депрессіи, $t_0 - t$, связана съ величиной молекулярнаго вѣса раствореннаго тѣла очень простымъ выраженіемъ (Рауль): $\frac{t_0 - t}{p} \cdot M = K (const.)$. Обозначая $\frac{t_0 - t}{p}$, депрессію, производимую единицей вѣса въ постоянномъ количествѣ растворителя (100 гр.), черезъ Δ, имѣемъ $\Delta M = K =$ молекулярной депрессіи въ данномъ растворителѣ.

Эта законность хорошо оправдывается въ случаѣ достаточно разведенныхъ растворовъ и при отсутствіи спеціальныхъ взаимодѣйствій растворённаго и растворителя, кромѣ простой физической дезаггрегаціи.

Но въ извѣстныхъ случаяхъ, при раствореніи нѣкоторыхъ тѣлъ, наблюдается, что вмѣсто опредѣленной, „нормальной", величины K получаютъ $i\,K$, причемъ i оказывается въ несомнѣнной зависимости отъ молекулярной, такъ сказать, конструкціи раствора и при послѣдовательномъ очень сильномъ разведеніи какъ бы стремится къ нѣкоторому максимальному предѣлу въ видѣ простыхъ цѣлыхъ величинъ 2,3 и т. д.

K—произведеніе, слѣдовательно увеличеніе его формально может происходить отъ увеличенія того или другого сомножителя. Но такъ какъ депрессія и молекулярный вѣсъ обратно пропорціональны, то очевидно увеличеніе M, за счетъ, напр. растворителя при образованіи соединеніи растворённаго съ растворителемъ, не можетъ привести къ увеличенію K. Во сколько разъ увеличивается M—во столько разъ уменьшается Δ. Слѣдовательно если получается $i\,K$, то множитель i долженъ имѣть другое происхожденіе, а именно Δ, наблюдаемое на опытѣ должно быть непремѣнно больше, чѣмъ слѣдовало бы.

Такъ какъ пониженіе въ то же время пропорціонально числу частицъ, то ненормально большое пониженіе приходится объ-

яснить именно увеличеніемъ этого числа частицъ. Растворяемъ молекулу, а получаемъ въ растворѣ i молекулъ > 1.

Обыкновенныя представленія о процессѣ растворенія солей въ водѣ не давали возможности догадаться, какимъ, общимъ для всѣхъ случаевъ способомъ можетъ происходить увеличеніе количества молекулъ, вызывающее увеличеніе депрессій.

Согласно гидролитической гипотезѣ, изложенной вторымъ изъ насъ (А. Богородскимъ) въ сообщеніяхъ О-ву Испытателей при Имп. Каз. Унив. въ Апрѣлѣ 1908 г. и, болѣе мотивировано, въ Сентябрѣ 1914 г. [1]), увеличеніе количества частицъ происходитъ отъ гидролитическаго взаимодѣйствія съ растворителемъ — водой.

Но такого рода представленія, какъ и всякія другія въ этой области, непремѣнно встрѣчаются съ вопросомъ — какъ объяснить явленіе ненормальныхъ депрессій для водныхъ растворовъ кислотъ и щелочей.

Причина конечно должна быть одна — увеличеніе числа частицъ.

Думается, что въ настоящее время возможно вступить въ открытую борьбу съ этимъ затруднительнымъ вопросомъ помимо электролитической гипотезы, которая по справедливому замѣчанію Д. И. Менделѣева объясняетъ неизвѣстное при помощи по существу неизвѣстнаго электричества.

Вотъ нѣкоторые факты.

Безводные жидкіе NH_3 и HNO_3 не электролиты, но безводный жидкій NH_4NO_3 такъ сказать, частичная смѣсь NH_3 и HNO_3, — прекрасный электролитъ. Образованіе комплекса NH_4 со свойствами металлическаго атома сообщило соединенію свойство электропроводности и другія свойства, присущія солямъ вообще. Опыты Блэкроде надъ электропроводностью заставили Гитторфа сказать: „Es kann keinen Zweifel unterliegen, dass bei der Lösung der Salzsäure — Cl zu den Bestandtheilen des Anions und H zu denjenigen des Kations gehört“.

Ю. Томсенъ термохимическимъ путемъ пришелъ къ заключенію, что HCl въ водномъ растворѣ должно принимать въ видѣ H_3OCl, и такимъ образомъ открылъ раньше Ганцша его „гидроній“ — $(H_3O)'$.

Ганцшъ исходилъ изъ того обстоятельства, что молекулярныя электропроводности неэлектролитовъ H_2O и NH_3 въ концентри-

[1]) См. также Ж. Р. Х. О., **46**, 1716.

рованной H_2SO_4, которая сама по себѣ также не электролитъ, почти одинаковы.

Поведеніе указанныхъ веществъ въ H_2SO_4 совершенно аналогично поведенію различнымъ другихъ веществъ въ томъ или другомъ растворителѣ. Но NH_3 несомнѣнно образуетъ NH_4HSO_4. Аналогично H_2O, слѣдовательно, образуетъ OH_3HSO_4 — сѣрнокислый гидроній.

Растворъ эфира въ H_2SO_4 по Ганцшу $O(C_2H_5)H \cdot HSO_4$ — сѣрнокислый диэтилгидроній. Слабыя кислоты въ H_2SO_4 также образуютъ аналогичныя производныя четырехатомнаго кислорода: $(CH_3CO)H_2O \cdot HSO_4$ [1]).

Принимая во вниманіе, что, напр., чистые HCl и H_2O не электролиты, а смѣсь ихъ электролитъ, нельзя иначе взглянуть на дѣло, какъ допустивъ вообще при раствореніи кислотъ въ водѣ образованіе комплексовъ съ „основными“ свойствами на счетъ водородныхъ атомовъ воды.

Если такъ, то кислоты въ растворахъ дѣйствительно могутъ быть названы солями, но не водорода, какъ считаютъ обыкновенно, а какого нибудь сложнаго радикала. Если образованіе такой соли обусловлено водой, то допускать, далѣе, для объясненія удвоенныхъ депрессій снова гидролизъ такой соли дѣйствіемъ воды, какъ это предполагаетъ А. Розенштиль, является уже формальнымъ парадоксомъ.

Но есть другой путь. Онъ лежитъ по мнѣнію второго изъ насъ, въ теоріи оксонія, но не въ томъ направленіи, которымъ Вернеръ [2]) объясняетъ основныя свойства ѣдкаго кали, въ растворѣ котораго образуются іоны (KH_2O) и OH.

По болѣе или менѣе согласнымъ даннымъ (Рамзай и Шильдсъ, Богаевскій, Розе-Иннесъ) жидкая вода полимеръ, причемъ показатель полимеризаціи, опредѣляемый правда не особенно точно, можетъ быть 2 или 3.

Въ связи съ теоріей оксонія и гидронія представляется возможнымъ принимать жидкую воду какъ „триоксиленъ“:

```
       H₂O
      /   \
   H₂O-----OH₂
```

Такое строеніе болѣе вѣроятно въ виду отсутствія электропроводности. Строеніе же гидрата окиси гидронія, гдѣ имѣется

---

[1]) Zeit. phys. Chem., **61**, 257 *(1907)*; **68**, 205 *(1909)*.

[2]) Ber., **40**, 4098 *(1908)*.

металлическая группа гидронія послѣдовательно считать обусловливающимъ электропроводность. Можетъ быть ничтожную собственную электропроводность воды и слѣдуетъ объяснить присутствіемъ малѣйшихъ количествъ такихъ молекулъ.

При дѣйствіи HR или MOH естественны слѣдующія взаимодѣйствія съ появленіемъ въ средѣ растворителя удвоеннаго количества новыхъ молекулъ, отличныхъ отъ молекулъ растворителя:

$$(H_2O)_3 + HR = H_3O . R + H_3O . OH$$ [1])

$$(H_2O)_3 + MOH = H_2MO . OH + H_3O . OH$$

Другими словами, диссоціирующее дѣйствіе тѣлъ въ данномъ случаѣ взаимно, что представляется болѣе логичнымъ, чѣмъ далекая отъ химическихъ воззрѣній диссоціація на „іоны".

Взаимодѣйствіе съ солями можетъ быть выражено совершенно такимъ же образомъ:

$$(H_2O)_3 + MR = H_3O . R + H_2MO . OH$$

Не въ связи ли съ такимъ именно строеніемъ жидкой воды и находится склонность основаній, галогеновыхъ кислотъ и солей послѣднихъ образовать гидраты трехводнаго типа, открытые для кислотъ Пикерингомъ, предсказанные изъ другихъ соображеній для нѣкоторыхъ солей Ф. Флавицкимъ и полученные для LiCl и LiBr А. Богородскимъ.

Совершенно естественно, что въ крѣпкихъ растворахъ химическія силы между $H_2MO . OH$ и $H_3O . R$, сохранившихъ химическую противоположность, ведутъ къ образованію недиссоціированной молекулы, построенной всецѣло на четырехъ-атомномъ кислородѣ:

$$\begin{matrix} H_2MO & & H \\ & \diagdown O \diagup & \\ R \diagup & & \diagdown OH_3 \end{matrix} \quad \text{или} \quad \begin{matrix} H_2MO \diagdown & \\ & \rangle OH_2 \\ RH_2O \diagup & \end{matrix} ,$$

что болѣе выражало бы легкое распаденіе системы насыщеннаго раствора (при выдѣленіи безводной соли) на MR и $(H_2O)_3$

[1]) Четырехатомность O и полимеризацію воды Рейшле давно уже привлекъ для объясненія аномальныхъ депрессій кислотъ и щелочей, но взгляды его въ существенныхъ чертахъ отличны отъ взглядовъ второго изъ насъ, высказанныхъ въ указанной статьѣ (loc. cit.).

Въ сообщеніи О-ву Естествоиспытателей при Имп. Каз. Унив. (приложенія въ проток. 1914 г., № 301) формула полимерной воды принята $[H_3O]_2O$. что менѣе вѣроятно.

Чѣмъ выше температура, тѣмъ вообще болѣе упрощается составъ соединеній, и при извѣстной температурѣ могутъ появляться за счетъ распада $(H_2O)_3$ въ достаточномъ количествѣ молекулы $H_3O . OH$ и наконецъ H_2O. Это соотвѣтствовало бы тому обстоятельству, что имѣются типы гидратовъ $MR . 2H_2O$ и $MR . H_2O$, выдѣляющихся изъ растворовъ при послѣдовательно болѣе высокихъ температурахъ.

Это соотвѣтствовало бы также и факту увеличенія электропроводности чистой воды при повышеніи температуры; съ исчезновеніемъ этой электропроводности въ парахъ, гдѣ имѣемъ простыя молекулы.

Послѣ вышеизложеннаго становится понятнымъ интересъ мой и моего уважаемаго сотрудника въ экспериментальной части, В. А. Вильде, къ случаямъ, когда при раствореніи какого либо тѣла въ количествѣ одной молекулы получается въ растворѣ удвоеніе этого количества. Это должно сказываться на свойствахъ раствора, а между прочимъ и на депрессіи точки замерзанія.

Мы растворяли чистѣйшую CuO въ безводной $C_2H_4O_2$. И та и другая были приготовлены съ величайшей тщательностью В. А. Вильде. Реакція растворенія очевидна:

$$CuO + 2CH_3 . COOH = Cu(CH_3 . CO . O)_2 + H_2O$$

Вода, какъ явствуетъ изъ данныхъ Рюдорфа, производитъ въ $C_2H_4O_2$ почти нормальное пониженіе замерзанія. Нѣтъ основаній ожидать другого отъ уксусномѣдной соли. Если образующаяся вода присоединяется къ соли, и образуется такимъ образомъ одна молекула, то должна получиться нормальная депрессія — около 38 (K).

Но такъ какъ безводная кислота жадно притягиваетъ воду, то было вѣроятно, что она является для гидрата диссоціирующей средой, и тогда двѣ молекулы должны были бы произвести удвоенное пониженіе — около 76 $(2K)$. Мы не описываемъ здѣсь постановки кріоскопическихъ опытовъ — она обыкновенна. Слѣдуетъ сказать лишь, что навѣски CuO брались въ стеклянныя пробирки, концы коихъ оттягивались на лампѣ. Послѣ взвѣшиванія трубки съ навѣсками и одна пустая наполнялись одной и той же уксусной кислотой, трубки запаивались и взвѣшивались. Такимъ образомъ измѣненіе депрессіи отъ посторонней влажности до опыта было устранено. Во время же опыта оно легко учитывается.

Мы имѣли пока весьма слабые растворы, съ которыми получать вполнѣ точныя величины не легко, но пусть говорятъ цифры.

Въ первомъ опытѣ мы имѣли растворъ съ содержаніемъ 0,096% CuO и изъ двухъ опредѣленій получили депрессію:

$$(0{,}064 + 0{,}060) : 2 = 0{,}062°.$$

Во второмъ опытѣ: $(0{,}125 + 0{,}118) : 2 = 0{,}121°$ при содержаніи CuO 0,184%. Послѣдній растворъ уже недалекъ отъ насыщенности, поскольку послѣдняя въ данномъ случаѣ осуществима. Дѣло въ томъ, что растворимость уксусномѣдной соли есть вмѣстѣ функція количества воды въ уксусной кислотѣ. Посему если взять много CuO, то получаются растворы гораздо болѣе крѣпкіе въ отношеніи уксусномѣдной соли, но за счетъ превращенія CuO въ кристаллическую уксусную соль причемъ вся образующаяся отъ этого вода поступаетъ въ растворитель, а соль растворяется не вся. Такимъ образомъ въ растворѣ получается большой избытокъ воды противъ уксусномѣдной соли. Частичныя отношенія возможны лишь при раствореніи CuO нацѣло. Вслѣдствіе этого столь слабые растворы мы имѣли по требованіямъ необходимости.

Изъ перваго опыта вычисляется $K = 51{,}4$, изъ второго — 52,3, а въ среднемъ $K = 52$ вмѣсто 38. Слѣдовательно $i = 1{,}37$.

Если бы могла идти рѣчь о диссоціаціи CuO, то надо было бы считать, что около 40% молекулъ диссоціировано. Но такое разсужденіе по существу непріемлемо. Умноженіе числа частицъ мыслимо лишь вслѣдствіе образованія уксусномѣдной соли и воды, которыя могутъ въ большей или меньшей степени соединяться въ гидратъ.

Послѣдній именно и диссоціируетъ на безводную соль и воду или же вода гидрата замѣщается кислотой съ образованіемъ кислой соли. Сама же вода образуетъ съ $C_2H_4O_2$ уксуснокислый гидроній и это тѣло производитъ самостоятельное пониженіе. Процессъ количественно протекаетъ такъ, что изъ 100 молекулъ гидрата укснусномѣдной соли, соотв. CuO, получается 37 молекулъ безводной уксусномѣдной соли, 37 молекулъ уксуснокислаго гидронія и 63 молекулъ недиссоціированнаго гидрата, а всего 137 молекулъ.

Отсюда слѣдуетъ весьма вѣроятное заключеніе, что явленіе депрессіи точки замерзанія $C_2H_4O_2$ дѣйствіемъ CuO тождественно съ явленіемъ депрессіи точки замерзанія воды дѣйствіемъ без-

водныхъ солей, которое также можетъ быть объяснено увеличеніемъ числа частицъ вслѣдствіе образованія новыхъ частицъ отъ реакціи между растворяемымъ и растворителемъ.

Анологичными случаями этого рода были бы депрессіи точки замерзанія ѣдкихъ щелочей дѣйствіемъ нѣкоторыхъ солей и окисей.

Напримѣръ: $n KOH + PbO = Pb(OK)_2 + H_2O + (n-2) KOH$.

Сюда же относился бы и замѣчательный случай:

$$K_2CS_3 + 3H_2O = K_2CO_3 + 3H_2S.$$

Въ слабыхъ растворахъ тіоуглекислой соли можетъ оказаться $i > 4$.

Однако лишь улучшеніе матеріальныхъ средствъ нашей Физико-химической Лабораторіи, неожиданно столь отдалившееся, дало бы намъ возможность изслѣдовать и такіе технически трудные случаи.

Изслѣдованіе продолжается.

Изъ лабораторіи физической химіи Императорскаго Казанскаго Университета.

О нѣкоторыхъ электро-химическихъ свойствахъ растворовъ.

А. Богородскаго.

Взглядъ на строеніе водныхъ растворовъ солей, обоснованный на термохимическихъ и просто химическихъ отношеніяхъ воды съ одной стороны, а съ другой — на выводѣ изъ термическихъ отношеній при „образованіи" солей въ водныхъ растворахъ извѣстнаго коэффиціента „i", былъ мной доложенъ О-ву Естествоиспытателей 12 октября 1914 г. Какъ было замѣчено, этотъ взглядъ долженъ быть приведенъ въ соотвѣтствіе съ другими явленіями въ растворахъ, кромѣ депрессій точки замерзанія и упругости пара, что уже сдѣлано въ предыдущемъ сообщеніи. Одно изъ первыхъ мѣстъ принадлежитъ здѣсь „электрическимъ" свойствамъ растворовъ.

Своеобразная электропроводность растворовъ на почвѣ главнымъ образомъ изслѣдованій Гитторфа, Кольрауша, Арреніуса

и др. получила свое объясненіе именно въ увеличеніи числа индивидуально активныхъ „частичекъ“ при раствореніи солей въ водѣ.

Здѣсь коэффиціентъ „i“, опредѣляющій количество „частичекъ“ имѣетъ свое выраженіе и находится аналогичнымъ образомъ съ помощью показателя диссоціаціи, $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$, гдѣ Λ и Λ_∞ величины эквивалентной электропроводности при данномъ, соотвѣтственно, при „безконечномъ“ разведеніи, и въ чрезвычайно вѣроятномъ предположеніи, что электропроводность прямо пропорціональна числу проводящихъ энергію частицъ; $1-(n-1)\alpha = i$.

Эти величины „i“ для 28 солей сопоставлены въ предлагаемой далѣе таблицѣ съ величинами термическими и кріоскопическими, по возможности для соотвѣтственныхъ концентрацій.

i	$LiCl$	$NaCl$	KCl	$MgCl_2$	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$	$CdCl_2$	$LiBr$	$NaBr$	KB
Термически . . .	1,86	1,86	1,86	2,70	2,70	2,72	2,72	2,58	1,85	1,84	1,8
Электрич.	1,81	1,82	1,83	2,56	2,42	2,48	2.38	1,64	1,83	1,85	1,8
Кріоскоп.	1,89	1,87	1,84	2.72	2,59	2,62	2,65	2,70	2,00	1,88	1,8
Отношеніе	1,027	1,022	1.016	1,054	1,115	1,096	1,142	?	1,011	1,005	1,0
Знакъ уклон. . .	+	+	+	+	+	+	+	?	+	—	±

	$CaBr_2$	$SrBr_2$	$BaBr_2$	LiJ	KJ	SrJ_2	$LiNO_3$	$NaNO_3$	KNO_3	AgN
Термически . . .	2,66	268	2,68	1,82	1,82	2,62	1,88	1,87	1,87	1,77
Электрич.	2,66	2,56	2,57	1,83	1,86	2,60	1,81	1,81	1,80	1,74
Кріоскоп.	2,70	2,70	2,76	1,97	1,89	2,75	1,82	1,82	1,83	1,76
Отношеніе. . . .	1,000	1,047	1,042	1,005	1,022	1,007	1,038	1,033	1,038	1,01
Знакъ уклон. . .	±	+	+	—	—	+	+	+	+	+

	$Mg(NO_3)_2$	$Ca(NO_3)_2$	$Sr(NO_3)_2$	$Ba(NO_3)_2$	Na_2SO_4	K_2SO_4	MgSO
Термич.	2,72	2,74	2,74	2,68	2,80	2,82	1,90
Электрич.	2,48	2,46	2,44	2,08	2,36	2,40	1,42
Кріоскоп.	2,59	2,49	2,82	2,76	2,57	2,58	2,00
Отношеніе. . . .	1,096	1,113	1,123	1,327	1,186	1,175	1,33
Знакъ уклон. . .	+	+	+	+	+	+	+

Изъ 28 величинъ лишь 5 термическихъ величинъ настолько сильно разнятся отъ электрическихъ, что взятыя отдѣльно лишали бы права говорить о совпаденіи. Въ 5 случаяхъ ($SrBr_2$, $BaBr_2$, SrJ_2, $Sr(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$ уклоненія „i“ электрич. отъ „i“ кріоскоп. еще больше, чѣмъ отъ „i“ термическаго. Электрическія величины можно сказать всегда меньше термической и кріоскопической.

[1]) „i“ = 2 для раствора 0,00141%; для 1% „i“ кріоскоп. = 1,31.

Предположеніе электрической гипстезы объ электрическихъ зарядахъ „іоновъ“ представляетъ собою ни что иное, какъ мыслительный пріемъ, приводящій явленіе къ элементарной простотѣ. Этотъ пріемъ оказался чрезвычайно удобнымъ для анализа такихъ явленій, гдѣ индивидуальная природа взаимодѣйствующихъ количествъ матеріи была на второмъ мѣстѣ.

Относя въ развитіи нашихъ представленій, согласно съ Гитторфомъ, R къ составнымъ частямъ аніона, а M къ таковымъ же катіона, можно обойтись безъ этого вспомогательнаго представленія объ электрическихъ зарядахъ. Вѣдь каждая молекула, какъ система, способная воспринимать въ видѣ химической энергію, предлагаемую въ электрической формѣ, представляетъ собою такъ сказать резервуаръ строго опредѣленной емкости. Въ такой системѣ можно вмѣстить количество химической энергіи, измѣренное въ электрическихъ единицахъ,—96540 кул. на каждый эквивалентъ. Но данное увеличеніе количества энергіи обусловливаетъ непремѣнно иное механическое распредѣленіе массъ, и система превращается въ другую; механически—MR въ $M+R$. Оказавшись въ электролитѣ между разностью потенціаловъ, стремящихся къ выравниванію, молекула не можетъ иэбѣжать указанной роли, какъ не можетъ избѣжать ее колесо блока, какъ коромысло вѣсовъ, перегруженное на одномъ плечѣ. Но замѣтимъ, что возможность служить такой наклонной плоскостью для уравненія потенціаловъ связана съ состояніемъ, въ которомъ находится молекула, — таковымъ является, какъ извѣстно, жидкое состояніе.

Въ этихъ именно условіяхъ состоянія, когда полнѣе всего фактически осуществляются равновѣсія термодинамическихъ потенціаловъ внутри системы, осуществляется слѣдовательно и тотъ непрерывный путь для потока энергіи со всѣми его послѣдствіями. Не лишнее будетъ здѣсь вспомнить мысль, высказанную впервые, какъ кажется, Фарадэемъ, о тождествѣ электрической и химической энергіи.

Дѣйствительно, весьма вѣроятно, что наблюдаемыя нами формы электрической энергіи ни что иное, какъ интегральное обнаруженіе дифференціально раздробленнаго [1]) въ атомахъ и молекулахъ одного и того же вида энергіи.

При всемъ этомъ „іоны“ „обнаруживаютъ всѣ свойства обык-

---

[1]) И въ этой формѣ скрытаго отъ нашихъ аппаратовъ.

новенныхъ молекулъ и кромѣ того нѣкоторыя новыя, которыя надо сводить къ ихъ электрическому заряду" (Нернстъ). Можетъ быть и не „надо", потому что эти новыя свойства обнаруживаются при приложеніи къ раствору электрическихъ силъ извнѣ, или же при условіяхъ, когда химическая энергія получаетъ возможность переходить въ электрическую и далѣе въ тепло; или наоборотъ.

При увеличеніи концентраціи коэффиціентъ „i" эл. уменьшается, знаменуя уменьшеніе диссоціаціи, соотвѣтств., уменьшеніе количества проводящихъ частицъ. Но какъ было сказано „i" эл. всегда меньше i кр., и бываетъ, что кріоскопія указываетъ число активныхъ частицъ на 15% больше, чѣмъ электропроводность. И это при концентраціяхъ еще не столь большихъ (3%), когда термическія величины удовлетворительны, и что главное,—тепло нейтрализаціи измѣняется еще на пренебрегаемыя величины. Пусть уклоненіе электрическихъ величинъ объясняется быстро растущей вязкостью растворовъ, но здѣсь и на другихъ основаніяхъ возникаетъ едва ли не самый главный вопросъ для всякаго представленія внѣ іонной гипотезы, — именно вопросъ о происхожденіи и пониманіи тепла нейтрализаціи.

По іонной гипотезѣ эта величина является тепломъ образованія молекулы H_2O изъ H и OH. Посему казалось бы, что молекулярная теплота нейтрализаціи съ уменьшеніемъ количества іоновъ должна уменьшаться, но она увеличивается. Съ этимъ же затрудненіемъ встрѣтится и представленіе Рейшле. Слѣдуетъ принять во вниманіе еще слѣдующее обстоятельство. Для сходныхъ по характеру солей теплоты нейтрализаціи близки настолько, что разницами пренебрегали (около 1%). Однако величины теплотъ получались на опытѣ для $^1/_8$ молекул. вѣса, причемъ разницы отдѣльныхъ опытовъ Томсена обыкновенно выражаются малыми долями процента, а слѣдовательно среднія величины еще точнѣе. Но вслѣдствіе полученія окончательной величины помноженіемъ на 8, ея погрѣшность, конечно, увеличивалась несоотвѣтственно дѣйствительной точности самыхъ опредѣленій. И при всемъ этомъ, если сопоставить тепло нейтрализаціи и величины „i" для наиболѣе надежныхъ солей, то повидимому оказывается, что при равныхъ „i" теплоты не равны (45—100 кал.) и наоборотъ. И даже въ томъ случаѣ, гдѣ самъ Томсенъ говоритъ о равенствѣ (тепло нейтрализаціи LiOH, NaOH и KOH одной и той же кислотой), основываясь на томъ, что разницы лежатъ въ предѣ-

лахъ погрѣшностей, — можно видѣть правильное уменьшеніе величинъ отъ Li къ K. Такимъ образомъ можно предполагать и закономѣрную близость, вмѣсто равенства. Внимательный обзоръ данныхъ Томсена убѣждаетъ, что знаменитый термохимикъ работалъ точнѣе, чѣмъ впослѣдствіи при использованіи этого богатѣйшаго матеріала.

Если же понимать тепло нейтрализаціи, какъ тепло соотвѣтствующее образованію той части, которая получается при нейтрализаціи въ недиссоціированномъ состояніи, то весь процессъ очевидно весьма упрощается. Увеличеніе тепла нейтрализаціи находитъ естественный источникъ и будетъ происходить непрерывно до момента полученія насыщеннаго раствора и далѣе, когда нейтрализація будетъ уже приводить къ выдѣленію твердой соли до предѣла, полагаемаго технически возможностью термическаго эксперимента, а въ дѣйствительности твердой системой для безводныхъ солей — MR, а для гидратныхъ — MRn H_2O.

Съ формами представленій электролитической гипотезы стоятъ въ тѣсной связи формы представленій о процессахъ диффузіи.

Невозможность раздѣленія диффузіей свободныхъ и движущихся съ разными скоростями „іоновъ“ объясняется образованіемъ двойного электрическаго слоя (Нернстъ). Іоны одного знака, вышедшіе въ силу большей скорости изъ раствора электролита въ среду растворителя, образуютъ слой, заряженный противуположно относительно раствора, гдѣ остался избытокъ іоновъ другого знака. Возникаетъ электрическое притяженіе, которое и задерживаетъ дальнѣйшее движеніе этого слоя въ растворитель, пока медленные іоны другого знака не проникнутъ въ этотъ же слой и, уничтоживъ электрическую разность, освободятъ своихъ болѣе торопливыхъ товарищей. Вслѣдствіе этого соль диффундируетъ цѣликомъ.

Невозможность отдѣльной диффузіи „іоновъ“ является такимъ же непремѣннымъ слѣдствіемъ и гидролитической гипотезы.

Въ растворѣ между комплексами $M(OH)_n(H_2O)_x$ $RH_n(H_2O)_y$ и $(H_2O)_z$ дѣйствуютъ химическія силы $F_1 + F_2 \geq F_3$ [1]).

Если такой растворъ граничитъ съ водой, то въ направленіи къ ней одновременно увеличиваются суммы силъ F_1 и F_2. Такимъ образомъ преимущественный переходъ въ растворитель одного комплекса передъ другимъ естественно опредѣляется лишь

---

[1]) F_1 и F_2 между водой и комплексами, а F_3 между комплексами.

разностью F_1 и F_2, которая при быстро наступающей максимальной гидратаціи въ избыткѣ растворителя можетъ быть относительно очень не велика.

Но все же представимъ себѣ, что часть, напримѣръ, щелочныхъ комплексовъ, въ силу хотя и малаго превышенія соотвѣтствующей ΣF_1, выйдетъ изъ раствора въ среду чистаго растворителя.

Очевидно, что растворъ окажется отдѣленнымъ отъ растворителя щелочнымъ слоемъ, такъ какъ около каждаго кислотнаго комплекса установится неравенство количества щелочныхъ комплексовъ въ сторону раствора, гдѣ ихъ стало меньше, и въ сторону растворителя, гдѣ ихъ стало больше. Слѣдовательно и сумма силъ F_3 въ направленіи щелочнаго слоя сдѣлается больше суммы силъ F_3, дѣйствующей въ направленіи раствора. Вслѣдствіе этого кислотные комплексы отправятся вслѣдъ за щелочными въ растворитель. Слѣдствіемъ гидролитическаго представленія явлнется и то обстоятельство, что диффузія къ слабому раствору происходитъ быстрѣе, чѣмъ къ чистой водѣ (Шефферъ). Въ самомъ дѣлѣ, чѣмъ меньшая разность силъ F_3 возможна, тѣмъ меньше противодѣйствія разности F_1 и F_2, пока въ слабомъ растворѣ достаточный избытокъ растворителя.

Если пограничный слой будетъ не съ чистой водой, а напримѣръ съ слабой кислотой, то, очевидно, въ силу увеличенія соотвѣтствующей F, преимущественное движеніе въ сторону подкисленнаго растворителя будутъ совершать комплексы гидрокиси. И въ тѣмъ большей мѣрѣ, чѣмъ больше на единицу поверхности этихъ комплексовъ.

Этимъ можетъ объясняться щелочность такъ называемыхъ нейтральныхъ солей и увеличеніе этой щелочности по мѣрѣ концентраціи, слѣдовательно свободнымъ проявленіемъ „избирательности".

Подобная щелочность солей по отношенію къ индикаторамъ кислой природы была замѣчена весьма давно, а увеличеніе ея мѣры въ зависимости отъ концентраціи недавно было изслѣдовано экспериментально А. Н. Щербаковымъ [1]).

Возникновеніе электрическихъ формъ энергіи при соприкосновеніи металловъ (или металлоидовъ) съ соотвѣтствующими элек-

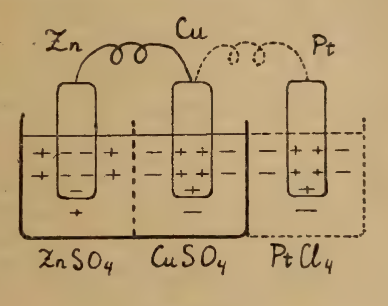
---

[1]) А. Щербаковъ. Вліяніе нейтральныхъ солей на перемѣщеніе переходнаго пункта нѣкоторыхъ индикаторовъ. Казань. *1913.*

тролитами за счетъ свободной химической энергіи такой системы— одно изъ явленій, энергетическая сторона котораго разработана весьма совершенно и независимо отъ самаго механизма возникновенія электрической энергіи.

Но для пониманія явленій вопросъ о механизмѣ далеко не безразличенъ. Широкое примѣненіе іонной гипотезы привело здѣсь къ слѣдующему представленію о возникновеніи электрическаго тока (Нернстъ).

Каждый металлъ обладаетъ извѣстнымъ опредѣленнымъ давленіемъ слагающихъ его іоновъ (P_1). Въ растворахъ солей іоны металловъ обладаютъ такъ же извѣстнымъ давленіемъ (осмотическимъ давленіемъ), пропорціональнымъ концентраціи (P_2). P_1 — это давленіе, съ которымъ іоны металла стремятся покинуть металлическую массу, а P_2—давленіе, съ которымъ іоны стремятся покинуть растворъ.



Фиг. 1.

При соприкосновеніи даннаго металла съ растворомъ его собственной соли оба давленія дѣйствуютъ такимъ образомъ противуположно, и относительная величина P_1 и P_2 опредѣляетъ — растворяется ли металлъ въ электролитѣ, или наоборотъ іоны металла осаждаются на погруженный въ растворъ металлъ. Дѣйствіе пары Даніэля истолковывается слѣдующимъ образомъ (фиг. 1). Іоны Zn [1]), обладая большимъ давленіемъ растворенія ($P_1 > P_2$) переходятъ въ растворъ, сообщая ему положительный зарядъ до тѣхъ поръ, пока P_2 не уравняется съ P_1. Вслѣдствіе этого самъ Zn за уходомъ части положительнаго заряда, оказывается съ отрицательнымъ зарядомъ. Въ растворѣ $CuSO_4$, который предполагается насыщеннымъ, слѣдовательно, съ большой концентраціей іоновъ $\overset{+}{Cu}$ допускается $P_2' > P_1'$, вслѣдствіе чего часть іоновъ $\overset{+}{Cu}$ осаждается на мѣдный электродъ, сообщая ему положительный зарядъ до тѣхъ поръ, пока не наступитъ равно-

[1]) Іоны металловъ заряжены всегда положительно. Сложная гипотеза о носителяхъ отрицательнаго заряда въ частицахъ металла, вслѣдствіе чего свободный металлъ электрически нейтраленъ, для насъ здѣсь имѣетъ второстепенное значеніе.

вѣсіе $P'_1 = P'_2$. Растворъ $CuSO_4$, потерявъ часть положительныхъ іоновъ и содержа слѣдовательно избытокъ іоновъ $\overline{SO_4}$ оказывается съ отрицательнымъ зарядомъ. Сообщая Zn и Cu проводникомъ перваго рода, получаемъ уничтоженіе зарядовъ, слѣдовательно нарушеніе равенствъ $P_1 = P_2$ и $P_1' = P_2'$, а слѣдовательно возможность дальнѣйшаго непрерывнаго перемѣщенія іоновъ, вслѣдствіе чего въ цѣпи проводниковъ возникаетъ электрическій токъ. Замѣтимъ однако, что если тотъ же самый растворъ $CuSO_4$ съ Cu электродомъ противопоставить въ аналогичное положеніе съ Pt въ $PtCl_4$, то всѣ разсужденія, сдѣланныя для Zn, $ZnSO_4$ придется примѣнить теперь къ Cu, въ совершенно слѣдовательно обратномъ смыслѣ; такимъ образомъ, однимъ и тѣмъ же іонамъ, однимъ и тѣмъ же силамъ, въ однихъ и тѣхъ же условіяхъ концентраціи придется приписать діаметрально обратное поведеніе въ зависимости отъ второй комбинаціи. При этомъ бóльшія силы становятся въ зависимость отъ меньшихъ.

Такимъ образомъ природа этого давленія растворенія (P_1 и P'_1), какъ справедливо замѣчаетъ Рейшле, совершенно не ясна.

Но такъ какъ центральная роль принадлежитъ здѣсь концентраціи солей помимо природы дѣйствующихъ силъ, то въ концѣ концовъ гипотеза просто пользуется извѣстнымъ независимымъ выводомъ $A = E = RTln\ \frac{C_1}{C_2}$ въ силу предположенной пропорціональности P_1 и P_2 соотвѣт. C_1 и C_2. Однако силы аналогичныя давленію, потенціалы, существуютъ въ дѣйствительности и ихъ должно такъ или иначе объяснить.

Электровозбудительная сила гальваническихъ комбинацій стоитъ въ зависимости отъ концентраціи электролита. Измѣненія послѣдней происходятъ, какъ понятно само собой, въ отношеніи одинаковомъ для обоихъ компонентовъ соли MR. И вотъ, если обратить вниманіе на роль электроотрицательнаго іона, соотв. комплекса соли, то сейчасъ же становится понятной та сила, которая побуждаетъ атомы металла переходить въ растворъ. Вѣдь при разсчетѣ дѣйствительныхъ величинъ для гальваническихъ комбинацій теорія волей не волей отъ непонятныхъ величинъ упругостей, давленія, переходитъ къ реальнымъ величинамъ превращающейся энергіи въ тепловыхъ единицахъ вслѣдствіе образованія соединенія металла съ электроотрицательнымъ іономъ: напр. $\overset{+}{Zn}$ и $\overset{-}{SO_4}$ съ учетомъ вліянія T.

Это обстоятельство дѣлаетъ рѣшительно возможнымъ толкованіе процесса возникновенія электричества путемъ гидролитической гипотезы; въ особенности на почвѣ предположенія объ отсутствіи принципіальной разницы между химической и электрической энергіей [1]).

Представимъ себѣ металлы M_1 и M_2 въ растворѣ какой нибудь кислоты. Послѣднюю согласно гипотезѣ надо представлять себѣ какъ $H_3O \cdot R$, т. е., какъ R-соль гидронія; кромѣ сего въ растворѣ находится эквивалентное количество $H_3O \cdot OH$, происшедшихъ при деполимеризаціи $(H_2O)_3 : HR + (H_2O)_3 = H_3O \cdot R + H_3O \cdot OH$.

На обычномъ химическомъ языкѣ дѣло сводится къ вытѣсненію металломъ H_3O изъ того или другого соединенія, т. е. къ отношенію химическихъ потенціаловъ въ системахъ $M \cdot R$, $H_3O.R$ и $H_3O \cdot OH$. Предположимъ, что при данномъ уровнѣ свободная энергія системы $M_1(OH)_n(H_2O)_x$, $RH_n(H_2O)_y$ меньше чѣмъ системы M, H_3OR, или что то же, что химическій потенціалъ фазы M больше потенціала H_3O въ фазѣ $H_3O \cdot R$. Очевидно **должно** произойти другое распредѣленіе энергіи, а слѣдовательно и массъ. Но **можетъ** оно произойти только тогда, когда есть путь для уравненія энергіи— система находится въ неустойчивомъ равновѣсіи. Допустимъ идеальный случай, что металлъ M_2 неизмѣняемъ, т. е. когда его потенціалъ, сравнительно съ таковымъ же HO_3, $= 0$.

При соединеніи M_1 и M_2 проводникомъ перваго рода въ системѣ получается то же самое, что въ вѣсахъ, гдѣ грузъ положенъ только на одну чашку. Атомы M_1 заступаютъ мѣсто комплексовъ H_3O, послѣдніе переносятся къ M_2 и при неспособности къ самостоятельному существованію выдѣляютъ здѣсь соотвѣтственное количество H съ образованіемъ „нейтральной" воды $(H_2O)_3$ и при усвоеніи съ электрода M_2 причитающейся доли энергіи для свободнаго состоянія H.

При непосредственномъ, такъ сказать, молекулярномъ соприкосновеніи электрода съ растворомъ – какой опредѣленный выходъ найдемъ мы для превращенія скрытой въ атомахъ и молекулахъ энергіи непремѣнно въ какую нибудь другую форму. По моему мнѣнію такого повода нѣтъ.

Освободившись и не имѣя болѣе никакого внутри молекуляр-

---

[1]) Матеріализацію электрической энергіи, представленіе объ особыхъ электрическихъ атомахъ, я считаю величайшимъ образцомъ схоластики 20-го вѣка.

наго приложенія въ системѣ, эта химическая энергія производитъ лишь работу теплового движенія атомовъ металла и частицъ электролита. Такое состояніе атомовъ и молекулъ мы воспринимаемъ, какъ электрическое состояніе.

Допустивъ электродъ M_2 не постояннымъ, мы тѣми же разсужденіями приходимъ, что свободная энергія получится въ мѣрѣ $E_1 - E_2$, какъ въ случаѣ электролита однороднаго, такъ и въ случаѣ электролита, состоящаго около каждаго M изъ раствора соотвѣтственной соли. Измѣненія E, наблюдающіяся въ подобныхъ случаяхъ при измѣненіи концентраціи являются результатомъ пропорціональнаго измѣненія степени химической свободы. Выясненіе этого понятія будетъ сдѣлано нѣсколько ниже.

Съ точки зрѣнія развиваемыхъ представленій особый интересъ представляютъ пары по типу: Zn|KCl|KOH|CuO|Cu. Дѣло въ томъ, что у Zn черезъ короткое время наблюдается образованіе $Zn(OH)_2$, а электролитъ пріобрѣтаетъ щелочную реакцію [1]).

Слѣдовательно, токъ — образующій процессъ состоитъ не въ одномъ замѣщеніи 2K на Zn и образованіи K_2Oaq и Cu. Изслѣдованіе такихъ комбинацій предпринято въ моей лабораторіи. При свободѣ комплексовъ

$$K(OH)_n(H_2O)_x \text{ (или } H_2KO\,.\,OH(H_2O)_x \text{ и } H_3O\,.\,R(H_2O)_y$$

вполнѣ мыслимо замѣщеніе $2H_3O$ на Zn, замѣщеніе Cu на H_2 съ образованіемъ $(H_2O)_3$ и съ образованіемъ временнаго равновѣсія системъ $ZnHO\,.\,OH$, $H_3O\,.\,R$ и $KH_2O\,.\,OH$. При такомъ равновѣсіи щелочная реакція электролита по отношенію къ индикатору совершенно возможна. Она существуетъ до тѣхъ поръ, пока $ZnHO.OH$ не полимеризуется до твердаго состоянія и не выдѣлится изъ раствора. Опытъ даетъ, что при дѣйствіи такой пары въ теченіе 40—50 часовъ щелочная реакція постепенно слабѣетъ.

Соединеніе однородныхъ атомовъ элементовъ въ частицы большей или меньшей сложности, соединеніе однородныхъ частицъ въ полимерныя H_2Fl_2, $(H_2O)_3$, C_2N_2 и т. д.) является результатомъ дѣйствія силъ, которымъ нѣтъ основанія приписывать какую либо иную природу, чѣмъ силамъ влекущимъ другъ къ другу разнородные атомы и частицы для образованія сложныхъ соединеній.

Съ другой стороны, такъ называемая химическая энергія, какъ

---

[1]) Появленіе здѣсь щелочной реакціи не стоитъ ни въ какой зависимости отъ электролита при CuO|Cu, какъ выяснено еще неопубликованными наблюденіями А. В. Знаменскаго.

и всѣ другіе виды энергіи несомнѣнно обнаруживаетъ свойство дѣлимости, въ томъ же смыслѣ, какъ это имѣетъ мѣсто для энергіи электромагнитной. Опредѣленная электрическая или магнитная масса притягиваетъ съ опредѣленной силой другую, индуцированную, но все съ меньшими силами притягиваетъ 2, 3 и т. д., въ долѣ, приходящейся на каждую массу въ отдѣльности.

Только въ энергіи тяготѣнія этой дѣлимости не обнаружено [1]).

Въ образованіи двойныхъ солей, гидратныхъ соединеній— уменьшеніе прочности съ сложностью наблюдается совершенно наглядно.

Отсюда понятно, что образованіе химической частицы и не должно предполагать окончательнаго исчезновенія химическихъ силъ въ направленіи окружающихъ атомовъ и молекулъ. Эти силы существуютъ, но по слабости своей могутъ и не приводить уже къ образованію дальнѣйшихъ болѣе сложныхъ молекулъ.

Въ примѣненіи къ основному и кислотному комплексамъ гидролизованной соли это будетъ состояніе максимальной возможной гидратаціи, максимальнаго уподобленія водѣ, а вмѣстѣ съ тѣмъ и максимальной химической свободы другъ отъ друга.

Такимъ образомъ мы приходимъ къ представленію о различной степени химической свободы соляныхъ компонентовъ непрерывно измѣняющейся въ зависимости отъ концентраціи. Можетъ быть это понятіе совпадаетъ съ понятіемъ химическаго потенціала, но по отношенію къ цѣлымъ фазамъ. Слѣдовательно, при химическомъ взаимодѣйствіи съ какимъ либо третьимъ тѣломъ (не считая H_2O) наименьшая концентрація наиболѣе благопріятна для этого взаимодѣйствія; но, очевидно, его скорость, т. е. количество числа реагирующее въ 1-цу времени обратна концентраціи. Это вполнѣ соотвѣтствуетъ дѣйствительно наблюдаемымъ явленіямъ. Извѣстно напр., что крѣпкія кислоты медленнѣе дѣйствуютъ на металлы, чѣмъ при извѣстной степени разведенія; въ болѣе слабыхъ растворахъ гладко получаются гидроокиси металловъ при дѣйствіи щелочей на соли, т. е. безъ — или съ незначительной примѣсью основныхъ солей, которыя образуются въ огромныхъ количествахъ при крѣпкихъ растворахъ.

Разсмотримъ еще нѣкоторые электрохимическіе вопросы.

При соприкосновеніи металла съ растворомъ своей соли воз-

---

[1]) Тяготѣніе по всей вѣроятности не индуцируется, будучи энергіей другого происхожденія.

никаетъ разность потенціаловъ, размѣры которой опредѣляются температурой и концентраціей. Причина возникновеніи этой разности въ данномъ случаѣ по всякимъ представленіямъ дѣйствуетъ на границѣ соприкосновенія металла съ растворомъ его соли.

Вообразимъ теперь двѣ такихъ комбинаціи одного и того же металла въ растворахъ одной и той же его соли, но съ различными концентраціями, а слѣдовательно съ **различной** разностью потенціаловъ между металломъ и растворомъ въ обѣихъ комбинаціяхъ. Приведемъ далѣе въ непосредственное соприкосновеніе растворы этихъ двухъ комбинацій, а электроды соединимъ проводникомъ перваго рода.

Очевидно получится комбинація, извѣстная подъ названіемъ концентраціонной пары, которая по предъидущему должна имѣть электровозбудительную силу $= E_1 - E_2$. Но тогда послѣдовательно будетъ заключать, что причина происхожденія потенціала и ея мѣсто—дѣйствія останутся тѣ же самыя, что прежде. Однако по электроосмотической гипотезѣ концентраціонныя пары—это пары безъ химической реакціи, съ неизмѣннымъ, слѣдовательно, запасомъ внутренней энергіи. Источникомъ электрической энергіи является теплота, которая вслѣдствіе диффузіоннаго процесса поглощается изъ окружающей среды. Такимъ образомъ мѣсто происхожденія потенціала переносится съ электродовъ на плоскость соприкосновенія растворовъ. Химическая же реакція вовсе отвергается.

Но дѣло въ томъ, что превращеніе общаго выраженія электровозбудительной силы $E = Q + T\frac{dE}{dT}$ въ выраженіе для концентраціонныхъ паръ $E = T\frac{dE}{dT}$ дѣлается принятіемъ $Q = 0$, которое годится только для идеальныхъ разведеній растворовъ, когда практически и $E = 0$, когда и концентраціи можно считать практически одинаковыми.

Въ дѣйствительности же, при реальныхъ растворахъ, E не прямо пропорціонально T, а слѣдовательно реально существуетъ нѣкоторый самостоятельный процессъ, зависимость котораго отъ T опредѣляется тѣмъ, что конечнымъ эффектомъ процесса является измѣненіе концентрацій, т. е. работа переноса вещества. Эта работа независимо отъ природы вещества и пути $= RTln\frac{C_1}{C_2}$.

Принимая во вниманіе, что электроосмотическая гипотеза вызвала вообще не мало возраженій (Каленбергъ, Траубе, Миль-

неръ, Крюгеръ, Лефельдъ, Лебланъ), рѣшаюсь полагать, что въ порядкѣ излагаемыхъ идей принципіальной разницы концентраціонныхъ паръ съ обыкновенными нѣтъ. Въ слабѣйшемъ растворѣ свободная энергія системы M,Raq больше (степень химической свободы выше), чѣмъ въ крѣпкомъ. Избытокъ „q“ и обнаруживается въ электрической формѣ.

Такъ какъ степень химической свободы положительнаго компонента (Raq) обратно пропорціональна концентраціи, то процессъ уравненія концентрацій, происходящій въ мѣрѣ „q“, энергетически вполнѣ соотвѣтствуетъ процессу переноса іоновъ и формально можетъ быть выраженъ $\frac{2v}{u+v}nRTln\frac{C_1}{C_2}$. По существу однако E такой пары было бы $=q+T\frac{dE}{dT}$, гдѣ q, какъ и всегда, лишь разница въ свободной энергіи, но обусловленная здѣсь разницей концентрацій.

Но какова же роль положительнаго комплекса - Maq, было бы неправильно устранять его изъ круга процессовъ. Во первыхъ взаимнымъ дѣйствіемъ (F_3) ограничивается химическая свобода обоихъ комплексовъ. Во вторыхъ при вѣроятномъ строеніи положительнаго комплекса $H_2KO.OH$ не исключается возможность распредѣленія химическаго взаимодѣйствія металла между обоими комплексами соотвѣтственно химическому потенціалу гидроніевыхъ группировокъ въ томъ и другомъ комплексѣ.

Повидимому не стоитъ въ противорѣчіи съ фактами, что въ растворахъ, какъ равновѣсныхъ и подвижныхъ системахъ, полная „химически-энергетическая“ нейтрализація кислоты достигается лишь стехіометрическимъ количествомъ основанія + весьма малый x и таковая же нейтрализація основанія — стехіометрическимъ количествомъ кислоты + весьма малый y.

Извѣстно, что полная электровозбудительная сила концентраціонныхъ паръ наблюдается лишь въ моментъ послѣ замыканія тока. Тотчасъ же происходитъ быстрое паденіе [1]). Это совершенно понятно, такъ какъ химическій процессъ осуществляется у самой поверхности электродовъ, а дѣятельная разность химической свободы весьма не велика.

Къ этой же категоріи явленій относится и дѣйствіе растворовъ нейтральныхъ солей на металлы. Такъ, чистѣйшій Zn и Cd въ $\frac{N}{1}$ NaCl безъ доступа воздуха, черезъ нѣсколько часовъ покры-

---

[1]) Поэтому измѣреніе возможно лишь методомъ компенсаціи.

ваются чернымъ налетомъ, вѣроятно, недокисей, а черезъ сутки на Zn можно замѣтить уже и $Zn(OH)_2$.

Черезъ нѣсколько сутокъ то же происходитъ и съ Cd, Mg при обыкновенной температурѣ не дѣйствуетъ замѣтнымъ образомъ на воду. Въ $\frac{N}{1}$ растворахъ NaCl или KCl онъ выдѣляетъ H съ образованіемъ $Mg(OH)_2$. Растворъ пріобрѣтаетъ замѣтную щелочную реакцію на лакмусъ.

Явленія термохимическія, къ каковымъ должно отнести и явленія замерзанія и кипѣнія растворовъ, съ динамической стороны въ извѣстномъ смыслѣ проще. Въ каждой точкѣ раствора происходитъ перераспредѣленіе массъ и энергіи въ, такъ сказать, молекулярныхъ размѣрахъ и сообразно данному уровню T. Дифференціальные энергетическіе эффекты, суммируясь, даютъ намъ общее количество свободной энергіи, которую мы и измѣряемъ. Или же, будучи суммарно приложенной, энергія дифференцируется на каждую точку системы и производитъ измѣненіе состоянія. Съ электрической энергіей въ формѣ такъ называемаго „тока" дѣло обстоитъ иначе въ смыслѣ конечнаго эффекта. Въ результатѣ молекулярной дифференціаціи мы получаемъ перемѣщеніе вещества въ пространствѣ и въ размѣрахъ далеко не молекулярныхъ. Мы наблюдаемъ движеніе массъ, измѣримыхъ вѣсами, и на разстоянія, измѣримыя обыкновенной линейкой.

Въ настоящее время, когда молекулы и атомы для насъ уже не форма представленія, не гипотеза, а реальный фактъ, — мы имѣемъ, какъ кажется, право посмотрѣть на электрическое перемѣщеніе массъ свободнѣе. Скорости іоновъ при равномъ количествѣ движущей энергіи оказываются часто не въ обратномъ отношеніи съ атомными вѣсами и объемами, а въ прямомъ. Кромѣ того эти скорости вообще разнообразны и зависятъ отъ концентрацій. На этой почвѣ выросла особая гипотеза о гидратахъ іоновъ, объ измѣненіи массъ іоновъ путемъ образованія около нихъ добавочныхъ водныхъ оболочекъ, увлекаемыхъ іонами при ихъ движеніи въ электролитѣ. По гидролитическому представленію перемѣщающіяся массы суть обыкновенные химическіе комплексы, напримѣръ, $H_2MO.OH(H_2O)_x$ и $H_3O.R(H_2O)_y$. Тѣмъ самымъ вода должна принимать участіе въ перемѣщеніяхъ M и R.

При движеніи подъ вліяніемъ равныхъ силъ скорости должны быть обратно пропорціональны массамъ. Попробуемъ такимъ простымъ способомъ вычислить количество связанной воды въ каж-

домъ соляномъ компонентѣ. Для этого условно примемъ, наприм., для HCl въ водномъ растворѣ наибольшій вѣроятный химическій комплексъ $H_3O . Cl . 2H_2O$ (3-хъ водный гидратъ Пиккеринга).

Тогда получаемъ для

KCl, NaCl и LiCl: $KOH . 1,9H_2O$, $NaOH . 5,2H_2O$, $LiOH . 7,9H_2O$ т. е. близко 2, 5 и 8 молекулъ воды.

Конечно эти величины не имѣютъ можетъ быть абсолютнаго значенія, а такое же относительное, какъ и величины, находимыя для водныхъ оболочекъ іоновъ изъ переноса воды въ смѣсяхъ водныхъ растворовъ съ неэлектролитами (Бухбекъ и Вашбернъ). Однако, если сравнить аналогичныя величины, получаемыя упомянутыми авторами для K, Na и Li — соотвѣтственно 5, 8 и 14, то нельзя не видѣть достаточнаго согласія въ смыслѣ пропорціональности съ моими величинами:

$$2:5:\ 8 = 4:10:16$$
$$5:8:14 = 6:10:17$$

Предположеніе Бухбека и Вашберна, что іонъ $\overset{+}{H}$ увлекаетъ одну молекулу воды, превращается съ этой точки зрѣнія чуть не въ увѣренность. H_3O — это гидроній, составляющій электроположительную часть соединеній HR въ водныхъ растворахъ.

Дѣйствительно, сдѣлавъ для H такое же элементарнѣйшее соображеніе: $(H + x)v_h = (HCl . 3H_2O)u_{Cl}$ гдѣ $v_h = 318$, а $u_{Cl} = 65,9$, находимъ $x = 17,55$ т. е. почти 18.

Въ конечномъ счетѣ способъ сужденія о природѣ водныхъ растворовъ солей въ смыслѣ возможности дальнѣйшаго и болѣе широкаго ихъ изученія представляется мнѣ далеко не безразличнымъ.

Казань.
Октябрь 1914 г.

Различіе въ составѣ масла у видовъ одного и того же семейства.

Г. Пигулевскаго.

Изслѣдованіе процесса маслообразованія [1]) даетъ намъ возможность до нѣкоторой степени объяснить механизмъ появленія въ маслѣ кислотъ различной степени насыщенности.

[1]) С. Л. Ивановъ. Образованіе и превращеніе масла въ растеніи.

Процессъ маслообразованія мы должны представить слѣдующимъ образомъ: въ начальную стадію зрѣлости сѣмени въ маслѣ преобладаютъ насыщенныя кислоты; по мѣрѣ увеличенія зрѣлости степень ненасыщенности ихъ увеличивается и достигаетъ максимума въ зрѣломъ состояніи сѣмени [1].

Схематически представляемъ это слѣдующимъ образомъ:

$$C_nH_{2n-2}O_2 \rightarrow C_nH_{2n-4}O_2 \rightarrow C_nH_{2n-6}O_2.$$

Мы считаемъ ненасыщенныя кислоты болѣе химически активными, нежели насыщенныя кислоты, такъ какъ онѣ легче вступаютъ во всякаго рода реакціи.

Въ свою очередь ненасыщенныя кислоты различаются между собой по химической активности: линолевая кислота $C_{18}H_{32}O_2$, обладающая двумя двойными связями, болѣе активна, нежели олеиновая кислота $C_{18}H_{34}O_2$ съ одною двойною связью; линоленовая кислота $C_{18}H_{30}O_2$ съ тремя двойными связями активнѣе линолевой кислоты. Реакція окисленія можетъ служить иллюстраціей этихъ соображеній. При окисленіи марганцово-кислымъ каліемъ смѣси кислотъ, прежде всего окисляется линолевая и линоленовая кислота; въ случаѣ же недостатка окислителя олеиновая кислота остается частью неокисленной.

Высыхающія масла, какъ извѣстно, характеризуются преобладаніемъ линолевой и линоленовой кислотъ.

Эти кислоты легко подвергаются окисленію на воздухѣ и полимеризаціи.

Такимъ образомъ увеличеніе степени ненасыщенности кислотъ масла означаетъ повышеніе содержанія въ сѣмени веществъ, обладающихъ большею химическою активностью.

Въ сѣмени, мы видимъ, отлагаются вещества могущія быть использованы во время проростанія. Какую же роль этотъ факторъ можетъ сыграть въ жизни растительныхъ организмовъ? Какимъ образомъ мы должны представить процессъ эволюціи растительнаго царства?

Измѣненіе внѣшнихъ условій жизни, вызванное измѣненіемъ естественныхъ условій мѣстности или переселеніемъ въ новыя

---

[1]) Вполнѣ строго нельзя это провести, такъ какъ составъ масла у нѣкоторыхъ растеній во всѣ стадіи созрѣванія одинъ и тотъ же. Приходится допустить неодинаковую скорость превращенія кислотъ у различныхъ растеній.

мѣста, заставляетъ растеніе измѣняться и приспособляться къ новой обстановкѣ.

Измѣняясь морфологически, оно используетъ свой физіологическій аппаратъ для лучшаго приспособленія къ окружающимъ условіямъ [1]).

Растеніе можетъ или увеличивать химическую активность накопляющихся въ сѣмени веществъ или уменьшать.

Такого рода воззрѣнія позволяютъ объяснить колебанія въ степени насыщенности масла у видовъ, принадлежащихъ къ одному и тому же семейству.

Виды, живущіе на сѣверѣ въ неблагопріятной климатической обстановкѣ, должны выработать способность производить кислоты большей степени ненасыщенности нежели виды, живущіе въ болѣе теплыхъ странахъ.

Посмотримъ теперь насколько фактическій матеріалъ подтверждаетъ нашу мысль.

Ниже приведенная таблица позволяетъ намъ выяснить колебанія степени насыщенности масла у видовъ семейства Rosaceae.

Мы видимъ, что виды, живущіе въ условіяхъ холоднаго климата, могущіе произрастать при самой неблагопріятной климатической обстановкѣ, вырабатываютъ масло съ болѣе высокимъ іоднымъ числомъ, слѣдовательно большей химической активности, нежели виды теплыхъ странъ.

Наибольшимъ іоднымъ числомъ обладаетъ земляника и малина; наименьшее іодное число принадлежитъ вишнѣ, лавровишнѣ, сливѣ, миндалю, айвѣ. Яблоко, груша, рябина обладаютъ промежуточнымъ іоднымъ числомъ.

Въ то время какъ въ составъ земляничнаго масла, по даннымъ Апарина, входятъ 81% линолевой кислоты и 10,5% линоленовой и олеиновой кислотъ, въ составъ миндальнаго масла входитъ, главнымъ образомъ, олеиновая кислота и только въ качествѣ примѣси линолевая кислота (по Фаренштайнеру около 5,8%).

Такимъ образомъ, болѣе суровый климатъ вызываетъ у видовъ способность производить кислоты большей ненасыщенности.

При объясненіи съ нашей точки зрѣнія варіацій степени насыщенности масла у видовъ одного и того же семейства, мы должны считаться съ инерціей растенія. Поянимъ это.

[1]) Къ такому взгляду довольно близко подошелъ С. Л. Ивановъ, когда въ статьѣ „Къ познанію растительныхъ маселъ“ даетъ сравнительную характеристику группы Цикадовыхъ и Хвойныхъ.

Таблица I.

Семейство Rosaceae.

	% масла.	Іодное число.	Изслѣдователи.
Fragaria vesea	20,85	192,3	Апаринъ.
Rubus idaeus	14,6	174,8	Р. Мейеръ-Эссенъ.
Malus.	20	135	Р. Мейеръ-Эссенъ.
		121	П. Губеръ.
Pirus comunis	15	121	Р. Мейеръ-Эссенъ.
		127	П. Губеръ.
Sorbus Aucuparia . . .	21,9	128,5	Л. Италль и Нивландъ.
Prunus Cerasus	25—30	110	Негри и Фабрисъ.
		114,3	Микко.
Cydonia vulgaris	15	113	Германъ.
Prunus Persica	32,3	98,2±3,2	
Prunus armeniaca . . .	29,4	103,2±1,2	
Prunus domestica . . .	25,30	100,4	Негри и Фабрисъ.
		100,2	Микко.
Prunus Laurocerasus . . .		108,9	Негри и Фабрисъ.
Prunus communis . . .		98,7±0,7	

Разъ растеніе въ теченіе неопредѣленно долгаго промежутка времени выработало способность производить масло опредѣленнаго состава, оно сохраняетъ эту способность, будучи занесено въ другія мѣстности. Свойство растенія сохранять эту способность мы и называемъ инерціей растенія.

Намъ часто важно знать родину даннаго растенія, чтобы судить, соотвѣтствуетъ ли степень насыщенности масла широтѣ произрастанія.

Инерція растенія, однако, не есть величина неизмѣнная для всѣхъ видовъ. Можно только говорить о большей или меньшей инерціи.

[1]) Въ этой и слѣд. таблицахъ мы использовали матеріалъ, собранный у Левковича и Бенедиктъ-Ульцера и, кромѣ того, воспользовались оригинальными статьями. Въ послѣднемъ случаѣ мы дѣлаемъ соотвѣтствующую ссылку.

Если для масла одного вида дано больше, чѣмъ два іодныхъ числа, мы выводимъ среднее ариѳметическое и опредѣляемъ среднюю погрѣшность.

Процессъ эволюціи не происходитъ равномѣрно во всѣхъ частяхъ растительнаго царства. Одни вѣтви біологическаго дерева могутъ скорѣе эволюціонировать, нежели другія. Палеонтологія насъ учитъ, что ни въ одну геологическую эпоху важнѣйшіе типы не были равномѣрно представлены. Въ то время какъ въ палеозойскую эру господствовали тайнобрачныя (споровыя и безцвѣтковыя), въ настоящее время развитіе двудольныхъ затмеваетъ все остальное.

Слѣдовательно, можно ожидать существованія такихъ семействъ или отдѣльныхъ видовъ, у которыхъ способность реагировать на внѣшнія воздѣйствія очень сильно развита. Примѣромъ, до нѣкоторой степени, подтверждающимъ нашу мысль, служитъ семейство Linaceae.

Слѣдующая таблица намъ покажетъ, какъ мѣняется степень насыщенности у культурнаго льна — Linum usitatissimum въ зависимости отъ мѣста произрастанія.

Таблица II.

	Іодное число.	Изслѣдователи.
Архангельскъ	192,1	
Вятка	195,9±1	
Петроградъ	192,6±2	
Самара	188,9	Висъ.
Таганрогъ	178,5±1,2	
Калькутта	182,5	
	164,5	Мейстеръ [1].
Ла-Плата	161,1	Мейстеръ [1].

Въ то время какъ ленъ изъ Архангельска, Вятки обладаетъ высшимъ іоднымъ числомъ (192 — 196), ленъ изъ Таганрога имѣетъ уже іодное число 178,5. Если же примемъ во вниманіе данныя Мейстера для льна изъ Калькутты и Ла-Платы, то получаемъ еще болѣе низкое іодное число 160—164.

Однимъ изъ самыхъ молодыхъ представителей двудольныхъ растеній является семейство Compositae отличающееся наиболь-

[1]) Farben. Ztg., *1910*. **16**, 17.

шимъ богатствомъ видовъ (болѣе 13000), разсѣянныхъ по всему земному шару.

Виды этого семейства обладаютъ наибольшею способностью реагировать на внѣшнія воздѣйствія и отдѣльные роды отличаются разнообразіемъ формъ въ зависимости отъ условій жизни.

Родъ Senecio, крестовникъ, представленъ въ тропической Африкѣ древовидными формами, напр., S. Johnstoni; въ Южной Америкѣ въ Андахъ появляются типичныя альпійскія формы S. humilissimus.

Родъ Espeletia, характерное растеніе для Южно-Американскихъ Андъ; растетъ на высотѣ 3000—4000 метровъ между снѣговой линіей и границей древесныхъ породъ въ самыхъ неблагопріятныхъ климатическихъ условіяхъ.

Эта способность приспособляться къ самымъ неблагопріятнымъ условіямъ жизни должна выработать у видовъ соотвѣтствующій эластичный физіологическій аппаратъ, могущій увеличивать или уменьшать химическую активность веществъ въ сѣмени.

Мы, слѣдовательно, въ этомъ семействѣ должны встрѣтиться съ минимальной инерціей у видовъ. Отсутствіе опытнаго матеріала не позволяетъ сейчасъ провѣрить наши соображенія.

Таблица III.

Семейство Papaveraceae.

	% масла.	Іодное число.	Изслѣдователи.
Papaver somniferum [1] .	45—50	138,9	
Argemone mexicana . .	37	119,9—122,5	Кросслей и Суеръ.
	22,3	106,7	Будури [2]).
Argemone speciosa . .	37	113,3	Блемендаль.

[1]) Утцъ, изслѣдуя масло сѣмянъ мака различнаго происхожденія, получилъ іодныя числа:

для Индійскаго мак. масла	153,48
„ Левантійскаго мак. масла	157,52
„ Нѣмецкаго „ „	156,94

Разница въ іодныхъ числахъ не велика, но все же можно констатировать повышеніе іоднаго числа у мака, растущаго въ болѣе холодномъ климатѣ.

[2]) Amer. Journ. Pharm., **86**, 49.

Дальнѣйшее изученіе представителей двудольныхъ подтверждаетъ нашу мысль о причинахъ варіаціи степени насыщенности масла.

Къ семейству Papaveraceae принадлежитъ, съ одной стороны, Papaver somniferum — огородный макъ, культивируемый во множествѣ расъ въ сѣверныхъ внѣтропическихъ областяхъ, съ другой стороны — Argemone mexicana, Argemone speciosa, растущія въ сѣверной и западной Индіи, въ Мексикѣ. Для этихъ видовъ та же градація, какъ видно изъ таблицы III, въ измѣненіи іоднаго числа.

Семейство Ericaceae представлено на сѣверѣ Vaccinium vitis idea, V. Myrtillus, V. Oxycoecos, въ Средиземноморской области — Arbutus Unedo, A. Andrachne и т. д. Слѣдовательно, степень насыщенности масла должна быть большей у брусники, черники и клюквы, нежели у земляничнаго дерева. Тѣ данныя, какими я располагаю [табл. IV], это подтверждаютъ:

Таблица IV.
Семейство Ericaceae.

	% масла.	Іодное число.	Изслѣдователи.
Vaccinium nivitisidea . .	30,12	169,2	А. Дидериксъ [1]).
Vaccinium Myrtillus. . .	31,00	167,2	А. Дидериксъ.
Arbutus Unedo	39	147,86	Сани.

Остановимъ теперь свое вниманіе на семействѣ Gramineae, являющемся — представителемъ однодольныхъ. Къ этому семейству принадлежитъ Avena sativa, Hordeum vulgare, Triticum vulgare, Zea Mays, Oryza sativa, Sorghum cernum и т. д. Перечисленные хлѣбные злаки живутъ, главнымъ образомъ, въ умѣренномъ климатѣ, но отдѣльные представители могутъ подниматься далеко къ сѣверу, нѣкоторые же могутъ быть разводимы только въ южныхъ широтахъ.

Изъ всѣхъ хлѣбныхъ злаковъ сѣвернѣе всего разводится ячмень (до 70° с. ш.), рожь требуетъ болѣе теплаго климата (доходитъ до 65—67° с. ш.); овесъ разводится до 63—65°, кукуруза до 52 — 53°, рисъ и сорго еще южнѣе. Такая разница въ

[1]) Ztschr. für Unters. Nahrgs-u. Genussmittel, **24**, 575.

области распространенія злаковъ, конечно, объясняется тѣмъ, что каждое растеніе требуетъ опредѣленное количество тепла за весь вегетаціонный періодъ. Количество же тепла опредѣляется суммированіемъ среднихъ температуръ дней за весь вегетаціонный періодъ.

Принимая во вниманіе наши воззрѣнія, мы должны допустить параллелизмъ между степенью насыщенности масла и количествомъ тепла, потребномъ для произрастанія, такъ какъ послѣдняя величина характеризуетъ область распространенія злака. Слѣдующая таблица показываетъ насколько оправдываются наши предположенія.

Самое высокое іодное число наблюдается у масла ржи, ему же соотвѣтствуетъ минимальное количество тепла, необходимое за періодъ вегетаціи въ семействѣ Gramineae.

Для пшеницы требуется больше тепла, соотвѣтственно этому уменьшается іодное число.

Кукуруза, сорго и рисъ представляютъ слѣдующія градаціи въ пониженіи іоднаго числа и возрастаніи количества теплоты, необходимаго за весь вегетаціонный періодъ.

Болѣе детальное изученіе семейства злаковыхъ выяснитъ способность отдѣльныхъ видовъ отзываться на перемѣну климатическихъ условій.

Мы видимъ, что семейства скрытосѣмянныхъ, разобранныя нами, подтверждаютъ мысль о связи между степенью ненасыщенности масла и условіями произрастанія.

Ту же картину наблюдаемъ и у открытосѣмянныхъ, изучая колебанія степени насыщенности масла въ семействѣ Pinaceae. Самыми сѣверными представителями этого семейства являются Pinus cembra, Picea exelsa, Picea obovata, Larix sibirica и т. д., входящія въ составъ европейской и сибирской тайги.

Въ Средне-европейской лѣсной области встрѣчается Pinus silvestris, Abies pectinata. Далѣе къ югу въ Средиземноморской области произрастаетъ Pinus Pinea, Pinus Pinaster. Еще южнѣе въ такъ называемой макаронезійской переходной области, въ составъ которой входятъ острова Зеленаго мыса, Канарскіе, Мадейра и Азорскіе, мы встрѣчаемъ Pinus canariensis.

Такому географическому распространенію перечисленныхъ видовъ должно соотвѣтствовать и измѣненіе въ степени насыщенности масла.

Таблица V.

Семейство Gramineae.

	Сумма среднихъ температуръ, необходимыхъ для жизни растенія [1]).	% масла.	Іодное число.	Изслѣдователи.
Secale cerale	1700 · 2125	1—2	129,8	Г. Пигулевскій.
Triticum vulgare	1960—2250	0,8—1,5	115,2	Негри и Фабрисъ.
Zea Mays	2370—3000	4—8	118,2±1,2	
Sorghum cernum	2500—3000	4—5	98,89	П. Андреевъ.
Oryza sativa	3500—4500	0,43—3	96,1±2,6	

[1]) Мы привели данныя Габерланда, позволяющія судить о направленіи измѣненія минимума и максимума тепла у различныхъ злаковъ.

Приведенная ниже таблица [VI] дополняетъ нашу мысль.

Таблица VI.

Семейство Pinaceae.

	°/o масла.	Іодное число.	Изслѣдователи.
Pinus Cembra.	56	164,4	С. Кочергинъ [1]).
Pinus Silvestris	19	160	С. Ивановъ [2]).
	22,6	165,4	Г. Пигулевскій.
Pinus Pinea		120	С. Ивановъ [2]).
Pinus Pinaster	22	151,1	С. Ивановъ [2]).
Pinus Canariensis . . .		109,2	С. Ивановъ [2]).

Наибольшимъ іоднымъ числомъ обладаетъ масло Pinus silvestris, Pinus Cembra. Пинія, растущая въ Средиземноморской области, обладаетъ болѣе низкимъ іоднымъ числомъ 120. Для масла Pinus canariensis іодное число падаетъ до 109. Такимъ образомъ, чѣмъ южнѣе область распространенія, тѣмъ меньше іодное число. Исключеніе составляетъ Pinus Pinaster, для котораго можно было ожидать болѣе низкое іодное число. Большее число наблюденій дастъ намъ возможность правильно оцѣнить эту цифру.

Остановимся теперь на описаніи флоры Гималаевъ. На высотѣ 1000 метровъ начинается подтропическій вѣчно-зеленый лѣсъ съ Quercus, Mimosacceae и т. п.; кромѣ того встрѣчаются виды Pinus (P. longifolia, P. Khasya и др.). Съ 2000 метровъ начинается поясъ умѣреннаго лѣса съ хвойными Cedrus Deodara, Pinus excelsa, Abbies Webbiana и т. д.

Если мы посмотримъ, какъ будетъ измѣняться іодное число маселъ, то увидимъ полную аналогію: наименьшее іодное число у масла Pinus longifolia — 112,2, болѣе высокое іодное число у Pinus excelsa, еще выше у Cedrus Deodara (181,8) и Abies Webbiana (205,3) [3]).

Однимъ изъ выводсвъ развиваемыхъ мною воззрѣній является

---

[1]) С. Кочергинъ. Кедровые орѣхи, *1909*. Матер. по изслѣдованію сельск. и лѣсн. хоз. Томской губ., № 5.

[2]) Сообщенія Бюро по Частному Растеніеводству, *1915*, № 1.

[3]) П. Гребнеръ. Географія растеній.

признанiе большей ненасыщенности масла у видовъ дикихъ, нежели у культурныхъ, культурные виды, попадая въ благопрiятныя условiя жизни должны потерять способность вырабатывать болѣе ненасыщенныя кислоты.

Въ томъ случаѣ, когда инерцiя у растенiя велика, степень насыщенности масла останется неизмѣнной. Мы, слѣдовательно, исключаемъ возможность появленiя большей ненасыщенности масла у культурныхъ видовъ, живущихъ въ одинаковыхъ климатическихъ условiяхъ съ дикими.

Экспериментально это было подтверждено для семейства Papaveraceae и Linaceae въ одной изъ послѣднихъ работъ С. Л. Иванова.

Ниже я привожу данныя, заимствованныя изъ его статьи: „Физiологическiе признаки растенiя, ихъ измѣнчивость и отношенiе къ эволюцiонной теорiи“.

Таблица VII.

	Iодное число.		Iодное число.
Linum usitatissimum.	175,3	Papaver somniferum .	157
Linum alpinum. . .	224,6—225,7	Papaver Rhocas . .	176
Linum perenne. . .	221,2		

Мы видимъ, что для дикаго мака и льна iодныя числа выше, чѣмъ для соотвѣтствующихъ культурныхъ видовъ.

Аналогiю этому явленiю мы находимъ въ животномъ царствѣ.

Оказалось, что жиръ всѣхъ дикихъ животныхъ обладаетъ бо̀льшимъ iоднымъ числомъ, чѣмъ жиръ соотвѣтствующихъ домашнихъ животныхъ. [См. табл. VIII].

Таблица VIII.

	Iодное число неира.		Iодное число неира.
Дикiй кроликъ . .	99,8	Домашняя кошка.	54,5
Ручной кроликъ . .	67,6	Дикiй гусь . . .	99,6
Дикая свинья . . .	76,6	Домашнiй гусь. .	66,7
Домашняя свинья .	50—70	Дикая утка . . .	84,6
Дикая кошка . . .	57,8	Домашняя утка .	58,5

Я воздержусь сейчасъ отъ дальнѣйшихъ выводовъ въ этой области, такъ какъ вопросъ о возможности примѣнить наши воззрѣнія къ процессамъ, происходящимъ въ животномъ мірѣ, требуетъ спеціальной разработки.

Прежде, чѣмъ закончить статью, мнѣ хотѣлось бы сказать нѣсколько словъ о паразитизмѣ. Среди паразитовъ и полупаразитовъ мы встрѣчаемся съ наибольшею зависимостью отъ условія питанія. Слѣдовательно, въ родѣ, напр., Puccinia, Ustillago, Cuscuta и т. д. составъ масла долженъ варіировать въ зависимости отъ объекта, на которомъ они паразитируютъ [1]).

Во всѣхъ предыдущихъ разсужденіяхъ мы игнорировали условія питанія растеній. Однако, не исключается возможность зависимости состава масла и отъ этого фактора.

Выводы.

Способность растенія производить масло опредѣленнаго состава зависитъ отъ климатическихъ условій и, быть можетъ, отъ условій питанія.

Холодный климатъ вызываетъ у растенія потребность накоплять въ сѣмени масло большей ненасыщенности, какъ обладающее большею химическою активностью.

Измѣняясь морфологически, растеніе используетъ свой физіологическій аппаратъ для лучшаго приспособленія къ окружающимъ условіямъ. Послѣднее намъ объясняетъ колебанія въ составѣ масла у видовъ одного и того же семейства. Виды, живущіе въ холодномъ климатѣ, вырабатываютъ масло съ бо̀льшимъ іоднымъ числомъ, слѣдовательно, съ бо̀льшимъ преобладаніемъ ненасыщенныхъ кислотъ, чѣмъ виды, живущіе въ теплыхъ краяхъ.

Культурные виды, находящіеся въ болѣе благопріятныхъ условіяхъ, чѣмъ дикіе, теряютъ способность производить кислоты большей ненасыщенности; поэтому іодное число культурныхъ видовъ меньше іоднаго числа дикихъ.

Что же касается природы кислотъ, входящихъ въ составъ маселъ, то она не должна отличаться большимъ разнообразіемъ. Мы, по всей вѣроятности, встрѣтимся съ тѣми же кислотами

---

[1]) По всей вѣроятности іодное число паразита должно быть меньше іоднаго числа масла растенія, на которомъ оно паразитируетъ. Отдѣльные факты подтверждаютъ мысль. Напр., іодное число Puccinia graminis, Secale cornutum меньше іоднаго числа ржи. Въ слѣдующей работѣ я постараюсь болѣе подробно коснуться этого вопроса.

олеиновой, линолевой и линоленовой (обладающими аналогачными свойствами), не только изслѣдуя масло у видовъ одного и того же семейства, но и у видовъ принадлежащихъ къ различнымъ семействамъ [1]).

Изъ лабораторiи органической химiи Московскихъ Высшихъ Женскихъ Курсовъ.

Къ характеристикѣ бициклическихъ углеводородовъ предѣльнаго характера.

С. С. Наметкина.

Въ своихъ классическихъ изслѣдованiяхъ о нитрующемъ дѣйствiи слабой азотной кислоты (1893 — 1906 г.г.) М. И. Коноваловъ затронулъ, какъ извѣстно, самые разнообразные классы органическихъ соединенiй. Въ частности его работы коснулись и бициклическихъ соединенiй, хотя изслѣдованiе въ этомъ направленiи встрѣтило серьезное препятствiе въ малой доступности представителей того класса, по отношенiю къ которому реакцiя Коновалова могла дать наиболѣе цѣнные результаты, а именно— бициклическихъ углеводоровъ предѣльнаго характера.

За послѣднiя 10 — 12 лѣтъ методика полученiя предѣльныхъ углеводородовъ сдѣлала, однако, чрезвычайно большiе успѣхи. Не говоря уже о новѣйшихъ методахъ гидрогенизацiи (Сабатье и Сандерена, В. Н. Ипатьева, С. Фокина и др.) упомяну лишь о прекрасномъ методѣ Н. М. Кижнера, а также о работахъ Л. Вольфа [2]) и Клеменсена [3]). Благодаря этимъ ислѣдованiямъ, стали сравнительно легко доступны такiе углеводороды, которые еще недавно или вовсе были неизвѣстны, или же, если и получались, то далеко не въ чистомъ видѣ. Съ этой точки зрѣнiя бициклическiе углеводороды предѣльнаго характера представляютъ изъ себя матерiалъ, еще совершенно свѣжiй и мало изученный. Примѣненiе къ нимъ реакцiи Коновалова представлялось мнѣ особенно интереснымъ, такъ какъ открывалась возможность подойти къ изученiю бициклическихъ системъ камфары, фенхона и имъ подоб-

---

[1]) Въ ближайшей работѣ я думаю спецiально остановиться на этомъ.

[2]) Lieb. Ann., **394**, 86 *(1912)*.

[3]) Ber., **46**, 1837 *(1913)*.

ныхъ при помощи метода, широкое использованіе котораго въ этомъ направленіи оставалось до послѣдняго времени невозможнымъ.

Въ послѣдующихъ статьяхъ изложены первыя опытныя данныя, полученныя нами въ этой области при изслѣдованіи трехъ бициклическихъ углеводородовъ: камфана, камфенилана и изокамфана [1]). Въ настоящихъ строкахъ я сдѣлаю лишь нѣсколько общихъ выводовъ и сопоставленій изъ добытыхъ нами результатовъ.

Всѣ три изученныхъ нами углеводорода имѣютъ одну и ту же бициклическую систему — два комбинированныхъ пентаметиленовыхъ кольца — и отличаются другъ отъ друга лишь числомъ и положеніемъ метильныхъ группъ:

```
H2C ——— CH ——— CH2
 |       |       |
 |  H3C—C—CH3    |
 |       |       |
H2C ——— C ———— CH2
         |
        CH3
      камфанъ
```

```
CH3\
    >C — CH — CH2
CH3/  |    |    |
      |   CH2   |
      |    |    |
     H2C — CH — CH2
      камфениланъ
```

```
CH3\
    >C — CH — CH2
CH3/  |    |    |
      |   CH2   |
      |    |    |
H3C — CH — CH — CH2
      изокамфанъ.
```

Всѣ они обнаружили способность нитроваться слабой азотной кислотой (уд. в. 1,075) лишь при очень высокой температурѣ — около 140°. Такимъ образомъ они оказались подобны въ этомъ отношеніи наиболѣе стойкимъ углеводородамъ парафиноваго ряда [2]).

Въ качествѣ главнаго азотсодержащаго продукта реакціи во всѣхъ случаяхъ мы получали вторичное нитросоединеніе. Что касается третичнаго нитропродукта, то ни разу намъ не удалось констатировать его образованіе, хотя каждый изъ нашихъ углеводородовъ содержитъ по крайней мѣрѣ одинъ третичный водородъ. Если вспомнить, что третичныя нитросоединенія образуются при реакціи Коновалова обыкновенно въ преобладающемъ количествѣ, сразу бросается въ глаза совершенно особый характеръ тѣхъ третичныхъ водородовъ, которые стоятъ при углеродныхъ атомахъ, принимающихъ участіе въ образованіи обоихъ цикловъ. На эту особенность ихъ, впрочемъ, уже было обращено

---

[1]) Кромѣ того начаты и продолжаются аналогичныя работы съ фенханомъ, караномъ и нѣкоторыми другими углеводородами.

[2]) Нормальный гексанъ нитруется, по Коновалову, кислотой уд. вѣса 1,075 гр. также лишь около 140°. Ж. Р. Х. О., **25**, 475 *(1893)*.

вниманіе М. И. Коноваловымъ [1]). Но что особенно интересно, такъ это — отсутствіе въ продуктѣ взаимодѣйствія съ азотной кислотой третичнаго нитросоединенія даже въ томъ единственномъ случаѣ (изокамфанъ), когда въ молекулѣ углеводорода имѣется типичный водородъ третичнаго характера, стоящій при углеродѣ, связанномъ съ метильной группой. Вмѣсто третичнаго нитросоединенія въ продуктѣ реакціи здѣсь было обнаружено вещество (камфенилнитритъ), образованіе котораго показываетъ наличность въ данномъ случаѣ вторичныхъ процессовъ, приводящихъ къ образованію семициклической двойной связи.

Ближайшее изученіе вторичныхъ нитросоединеній, образовавшихся при нитрованіи нашихъ бициклическихъ углеводородовъ, показало, что общая картина этой реакціи здѣсь нѣсколько сложнѣе, чѣмъ въ тѣхъ случаяхъ, когда нитруется параффиновый или моноциклическій углеводородъ.

Какъ извѣстно, при нитрованіи этихъ послѣднихъ углеводородовъ нитрогруппа становится всегда въ строго опредѣленное положеніе, такъ что изъ числа возможныхъ вторичныхъ нитросоед. образуется только одно. Иначе обстоитъ дѣло съ бициклическими углеводородами. Дѣйствіе азотной кислоты направляется здѣсь одновременно на оба цикла, такъ что въ продуктѣ реакціи встрѣчаются тамъ, гдѣ это возможно (камфениланъ), изомеры съ положеніемъ нитрогруппы въ различныхъ циклахъ данной системы.

Вторая особенность, которую здѣсь слѣдуетъ отмѣтить, это — ясно выраженная склонность бициклическихъ углеводородовъ къ образованію нитросоединеній въ видѣ двухъ модификацій, болѣе или менѣе рѣзко отличающихся между собой по физическимъ свойствамъ. Модификаціи эти мы принимаемъ за стереоизомерныя. Доказательствомъ этому служитъ тождество или однородность кетоновъ, получаемыхъ въ каждомъ случаѣ при окисленіи хамелеономъ отдѣльныхъ модификацій или смѣсей нитросоединеній, взятыхъ въ щелочномъ растворѣ. Эта же реакція [2]), окисленіе щелочного раствора нитросоединенія хамелеономъ при 0°, оказала намъ весьма цѣнныя услуги и для опредѣленія строенія нитросоединеній.

Изъ безазотистыхъ продуктовъ взаимодѣйствія нашихъ углеводородовъ съ азотной кислотой прежде всего заслуживаютъ вни-

---

[1]) Ж. Р. Х. О., **34**, 943 *(1902)*.

[2]) Ср. Наметкина и Позднякова. Ж. Р. Х. О., **45**, 1420 *(1913)*.

манія довольно значительныя количества соотвѣтствующихъ кетоновъ. Механизмъ образованія алдегидовъ и кетоновъ при дѣйствіи азотной кислоты на углеводороды предѣльнаго характера уже былъ разъясненъ мною нѣсколько лѣтъ тому назадъ [1]). Тогда же было указано, что въ виду энергичнаго взаимодѣйствія кетоновъ съ азотной кислотой обыкновенно въ продуктѣ реакціи можно констатировать лишь слѣды этихъ соединеній. Извѣстно однако, что бициклическіе кетоны реагируютъ съ азотной кислотой гораздо менѣе энергично, чѣмъ жирные и моноциклическіе. Этимъ обстоятельствомъ, очевидно, и объясняется, почему кетонъ является въ данномъ случаѣ однимъ изъ главныхъ продуктовъ реакціи. Выдѣленіе его въ однихъ случаяхъ (камфениланъ) не составляетъ большого труда и достигается простой фракціонировкой продукта реакціи въ вакуумѣ. Въ другихъ случаяхъ (изокамфанъ) пришлось прибѣгнуть къ семикарбазиду, и только въ работѣ съ камфаномъ своеобразныя физическія свойства этого углеводорода заставили отказаться отъ выдѣленія кетона изъ продуктовъ взаимодѣйствія углеводорода съ азотной кислотой.

Какъ и слѣдовало ожидать, кетоны эти по своему строенію оказались вполнѣ тождественны съ кетонами, полученными при дѣйствіи хамелеона на щелочные растворы нитросоединеній. Равнымъ образомъ и двуосновныя кислоты, выдѣленныя изъ воднаго слоя послѣ нитрованія нашихъ углеводородовъ, оказались тождественны съ продуктами окисленія этихъ кетоновъ. Соотношенія эти лишній разъ подчеркиваютъ связь между реакціями нитрованія и окисленія азотной кислотой, на что уже было неоднократно указано М. И. Коноваловымъ, а затѣмъ и мною.

Подводя итоги фактической сторонѣ нашей работы, мы увидимъ, что кромѣ ряда нитросоединеній нами получено три новыхъ бициклическихъ кетона: β-изокамфенилонъ и два изокамфона; сверхъ того получены двѣ новыхъ двуосновныхъ кислоты: изомеръ апокамфарной — апофенхокамфарная кислота и изомеръ камфарной — кислота изокамфокамфарная. Эти результаты позволяютъ надѣяться, что и дальнѣйшее примѣненіе реакціи Коновалова въ области бициклическихъ соединеній окажется столь же плодотворнымъ. Въ частности представляется весьма интереснымъ выяснить, насколько устойчивы будутъ въ тѣхъ же условіяхъ другія бициклическія

---

[1]) Ж. Р. Х. О., **40**, 1570 *(1908)*; **41**, 145 *(1909)*; **42**, 581 *(1910)*.

системы, напр. системы пинана и карана. Опыты въ этомъ направленіи уже начаты въ нашей лабораторіи.

Въ заключеніе этихъ вступительныхъ строкъ, я считаю своимъ пріятнымъ долгомъ выразить глубокую признательность моимъ многочисленнымъ сотрудницамъ по лабораторіи, при дружномъ содѣйствіи которыхъ велись и ведутся эти работы.

Москва.
21 декабря 1914 г.

Изъ лабораторіи органической химіи Московскихъ Высшихъ Женскихъ Курсовъ.

О дѣйствіи азотной кислоты на камфанъ.

С. С. Наметкина

при участіи М. К. Добровольской и М. П. Опариной.

Въ своей неоконченной работѣ [1]) М. Коноваловъ, и З. Кикина показали, что при дѣйствіи азотной кислоты уд. в. 1,12 на камфанъ [2]), получается вторичное нитросоединеніе съ темп. пл. 125° — 129°. Нитросоединеніе это, несомнѣнно, не было индивидуально. На это указываютъ широкіе предѣлы температуръ плавленія какъ самого нитросоединенія, такъ и полученныхъ изъ него производныхъ: кетона (темп. пл. 150° — 165°) и амина (темп. пл. 65—130°). Да и самъ исходный матеріалъ въ этой работѣ былъ мало удовлетворителенъ, полученный по Земмлеру [3]) камфанъ (изъ пиненхлоргидрата), послѣ перекристаллизаціи, плавился отъ 144° до 152° (гл. обр. 150°—152°). При такихъ условіяхъ нельзя было, конечно, и думать о выясненіи строенія полученнаго нитрокамфана, и вопросъ этотъ авторы должны были оставить открытымъ.

Мы повторили работу М. И. Коновалова и З. В. Кикиной, исходя изъ совершенно чистаго камфана, полученнаго нами въ довольно значительныхъ количествахъ по методу Н. М. Кижнера [4]).

Подвергнутый дѣйствію слабой азотной кислоты въ запаянныхъ

---

[1]) Ж. Р. Х. О., **34**, 935 *(1902)*.

[2]) Авторы неправильно называютъ этотъ углеводородъ ангидрокамфеномъ.

[3]) Ber., **33**, 774 *(1900)*.

[4]) Ж. Р. Х. О., **43**, 586 *(1911)*.

трубкахъ, чистый камфанъ (темп. пл. 157° — 158°) далъ, кромѣ недѣятельной камфарной кислоты, два кристаллическихъ нитрокамфана: одинъ съ темп. пл. 128° — 130° и другой съ темп. пл. 146° — 147°. Оба нитросоединенія, для опредѣленія ихъ строенія, были переведены въ соотвѣтствующіе кетоны. Мы воспользовались для этого методомъ окисленія раствора калійной соли нитросоединенія хамелеономъ при 0° [1]). Изъ обоихъ нитрокамфановъ получился, при этомъ, одинъ и тотъ же кетонъ: недѣятельная камфора. Такимъ образомъ, нитросоединенія эти представляютъ изъ себя ни что иное, какъ двѣ стереоизомерныхъ модификаціи (α и α') одного и того же нитрокамфана:

$$\begin{array}{ccccc} CH_2 & — & CH & — & CH_2 \\ | & & | & & | \\ | & H_3C — & C & — CH_3 & | \quad \diagup H \\ CH_2 & — & C & — & C \\ & & | & & \quad \diagdown NO_2 \\ & & CH_3 & & \end{array} \qquad \begin{array}{ccccc} CH_2 & — & CH & — & CH_2 \\ | & & | & & | \\ | & H_3C — & C & — CH_3 & | \quad \diagup NO_2 \\ CH_2 & — & C & — & C \\ & & | & & \quad \diagdown H. \\ & & CH_3 & & \end{array}$$

Исходнымъ продуктомъ намъ послужила обыкновенная камфора съ темп. пл. 177°; $[\alpha]_D = +41,5$ (въ 7% спиртовомъ растворѣ). Нагрѣваніемъ 2 частей камфоры съ одной частью гидразингидрата въ запаянныхъ трубкахъ, 8 час. при 180° — 190° [2]), былъ полученъ гидразонъ камфоры; 750 гр. камфоры дали 680 гр. гидразона съ темп. кип. 240° — 242° и темп. пл. 54° — 55°.

Углеводородъ, $C_{10}H_{18}$. Разложеніе гидразона камфоры мы вели, согласно указаніямъ Н. М. Кижнера, при 200°—210° въ присутствіи твердаго ѣдкаго кали и платинированныхъ кусочковъ глиняной тарелочки. Въ виду разъѣдающаго дѣйствія щелочи на стекло, мы предпочитаемъ вести реакцію въ небольшой серебряной колбѣ. При этомъ, такъ какъ камфанъ плавится и кипитъ почти при одной и той же температурѣ, приходится принимать специальныя мѣры, чтобы довести реакцію разложенія гидразона до конца. Мы остановились на слѣдующей постановкѣ опыта. Въ серебряную колбу помѣщаемъ 100 гр. гидразона, 5 гр. ѣдкаго кали и нѣсколько кусочковъ платинированной тарелочки. Колбу черезъ посредство небольшого дефлегматора соединяемъ съ широкимъ форштоссомъ, къ которому въ качествѣ пріемника примыкаетъ двугорлая круглодонная колба; второе горло послѣдней соединяется съ обратно поставленнымъ холодильникомъ. При на-

---

[1]) Ж. Р. Х. О., **45**, 1420 *(1913)*.

[2]) Ср. Л. Вольфъ. Lieb. Ann., **394**, 94 *(1912)*.

грѣваніи серебряной колбы на сѣткѣ начинается разложеніе гидразона, и углеводородъ быстро заполняетъ форштоссъ.

Чтобы сгонять его по мѣрѣ накопленія въ пріемникъ, мы присоединяемъ къ верхней части форштосса небольшую колбочку Вюрца съ кипящимъ спиртомъ. Такимъ образомъ камфанъ, по мѣрѣ поступленія въ форштоссъ, тотчасъ же сгоняется парами спирта въ двухгорлый хорошо охлаждаемый пріемникъ. По окончаніи разложенія продуктъ реакціи разбавляли водой и выдѣлившійся углеводородъ отжимали на пористой тарелкѣ. Въ такомъ видѣ онъ плавился 152°. Камфанъ былъ промытъ затѣмъ нѣсколько разъ сначала слабой сѣрной кислотой, затѣмъ—купороснымъ масломъ и наконецъ водой. Послѣ этого онъ плавился очень постоянно 157°—158°. Изъ 680 гр. гидразона было получено 190 гр. чистаго камфана (т. е. 34% теоріи).

Нитросоединенія $C_{10}H_{17}NO_2$. По даннымъ Коновалова и Кикина, камфанъ не реагируетъ, съ азотной кислотой уд. в. 1,075 даже при 140°. Въ виду этого, чтобы не слишкомъ поднимать температу нагрѣванія, авторы немного повысили крѣпость азотной кислоты (до уд. в. 1,12). Мы предпочли не измѣнять обычной концентраціи кислоты (уд. в. 1,075) и были вынуждены поэтому нѣсколько поднять температуру нагрѣва.

Въ каждую трубку было взято 5 гр. угловодорода и 25 кб. см. азотной кислоты уд. в. 1,075. Нагрѣваніе—30 час. до 145—150°. Черезъ каждые 10 час. трубки вскрывались для выпуска газовъ. Давленіе — среднее. Къ продукту реакціи прибавлялся затѣмъ петролейный эфиръ; нижній слой отдѣлялся, а верхній подвергался обработкѣ сначала водной щелочью (1 ч. КОН. на 2 ч. воды), а затѣмъ — спиртовымъ растворомъ алкоголята. Послѣ обычной обработки оба раствора, водный и водноспиртовый, отдѣльно насыщались углекислотой. Получились слѣдующіе результаты:

I. Изъ воднаго раствора выдѣлилось въ количествѣ 22 гр. нитросоединеніе, α-нитрокамфанъ, которое, послѣ перекристаллизаціи изъ метиловаго спирга, плавилось 128° — 130°, послѣ второй кристаллизаціи темп. пл. его не измѣнилась.

Анализъ:

I. Навѣска 0,1506 гр.: 0,3629 гр. CO_2 и 0,1247 гр. H_2O.
II. Навѣска 0,2404 гр.: 16,4 куб. сант. N (20°, 757 мм.).

$C_{10}H_{17}NO_2$. Вычислено %: C — 65,57; H — 9,29; N — 7,65.
Найдено „ „ — 65,72; „ — 9,27; „ — 7,73.

По своей темп. пл. α-нитрокамфанъ напоминаетъ нитросоединеніе Коновалова и Кикиной.

II. Изъ водно-спиртоваго раствора выдѣлился въ количествѣ 23 гр. нитропродуктъ съ темп. пл. 140° — 145°. Послѣ нѣсколькихъ кристаллизацій изъ метиловаго спирта получено около 5 грм. вещества съ темп. пл. 146° — 147°. Это — α′-нитрокамфанъ, по темп. пл. почти совпадающій съ нитрокамфаномъ (темп. пл. 147° — 148°) Форстера [1]) изъ соотвѣтствующаго бромнитро-соединенія.

Анализъ:

I.	Навѣска	0,1429 гр.:	0,3608 гр. CO_2 и 0,1239 гр. H_2O.
II.	„	0,1598 гр.:	0,3851 гр. CO_2 и 0,1360 гр. H_1O.
III.	„	0,2570 гр.:	17,4 куб. сант. N (20°, 741 мм.).

$C_{10}H_{17}NO_2$.	Вычислено %:	C — 65,57;	H — 9,29;	N — 7,65.
	Найдено I „	„ — 65,95;	„ — 9,29;	—
	II и III „	„ — 65,72;	„ — 9,52;	„ — 7,53.

Оба нитрокамфана представляютъ изъ себя безцвѣтныя, камфарообразныя вещества, не летучія при обыкновенной температурѣ, съ легкимъ запахомъ камфоры. Оба даютъ реакцію Либерманна, а также реакцію В. Мейера только на вторичное нитросоединеніе.

Остатокъ послѣ отдѣленія отъ продукта взаимодѣйствія камфана съ азотной кислотой α′-нитрокамфана состоитъ главнымъ образомъ изъ не вошедшаго въ реакцію углеводорода. Чтобы рѣшить вопросъ, нѣтъ ли здѣсь также третичнаго нитрокамфана была сдѣлана количественная реакція на азотъ. Результатъ получился отрицательный.

Кетонъ, $C_{10}H_{16}O$. Чтобы опредѣлить положеніе нитрогруппы въ нитрокамфанахъ, мы переводили ихъ въ щелочной растворъ и окисляли теоретическимъ количествомъ 2%-го хамелеона при 0°. Кетонъ отгоняли водянымъ паромъ и изучали его свойства. Какъ и въ другихъ аналогичныхъ случаяхъ, методъ оказался чрезвычайно удобнымъ, такъ какъ, благодаря почти теоретическимъ выходамъ на кетонъ (80—85% теоріи), можно было работать съ весьма небольшими количествами нитросоединеній (1 — 2 грм.). Опыты производились какъ съ чистыми нитрокамфанами, такъ и съ промежуточными кристаллическими фракціями.

Во всѣхъ случаяхъ мы получали одинъ и тотъ же кетонъ состава $C_{10}H_{16}O$ съ темп. пл. 177° — 178°.

---

[1]) Journ. Chem. Soc., 77, 257 (1900).

Анализъ его:

Навѣска 0,1351 гр.: 0,3925 гр. CO_2 и 0,1277 гр. H_2O.

$C_{10}H_{16}O$. Вычислено %: C — 78,88; H — 10,60.
Найдено „ „ — 79,05; „ — 10,56.

Семикарбазонъ этого кетона, приготовленный по Тиману [1]), плавился 232° — 233° съ разложеніемъ и не измѣнилъ этой темп. плавленія послѣ трехъ кристаллизацій изъ метиловаго спирта.

Въ немъ было опредѣлено содержаніе азота по Дюма.

Навѣска 0,1044 гр.: 18,6 куб. сант. (20°, 750 мм.).

$C_{11}H_{19}N_2O$. Вычислено %: N — 20,09; найдено — 20,02.

Въ литературѣ описаны пока только оптически—дѣятельные семикарбазоны α и β-камфоры; они плавятся: 247°—248° для правой, α-камфоры [2]) и 237°-238° для лѣвой β-камфоры [3]). Такъ какъ нашъ семикарбазонъ (рацемическій) не подходитъ ни къ одному изъ этихъ препаратовъ, то для рѣшенія вопроса о строеніи нашего кетона мы приготовили изъ него по указаніямъ Форстера [4]) оксимъ. Послѣ кристаллизаціи изъ лигроина оксимъ этотъ плавился 117° — 118°. Для оксима недѣятельной камфоры Форстеръ даетъ темп. пл. 118°, оксимъ же β-камфоры (дѣятельный) плавится по Бредту 102°-103°. Такимъ образомъ, нѣтъ никакого сомнѣнія, что кетонъ нашъ есть недѣятельная α-камфора и что слѣдовательно нитрогруппа въ нашихъ нитрокамфанахъ, занимаетъ α-положеніе.

Кислота $C_{10}H_{16}O_4$. Во всѣхъ трубкахъ послѣ взаимодѣйствія азотной кислоты съ камфаномъ нижній слой содержитъ замѣтное количество кристаллическаго вещества, легко растворимаго въ слабой щелочи. Перекристаллизованное изъ горячей воды вещество это плавилось 198°-200°. Очевидно, это—недѣятельная камфарная кислота, что и было подтверждено ея титрованіемъ:

Титръ ѣдкаго натра 0,01009. I. Навѣска 0,5015 гр.; II. Навѣска 0,5123 гр.

$C_{10}H_{16}O_4$. Вычислено куб. сант. I — 19,9; II — 20,3.
Найдено „ „ I — 20,0; II — 20,5.

Изслѣдованіе нитрокамфановъ продолжается.

---

[1]) Ber., **28**, 2192 *(1895)*. Этотъ авторъ даетъ для семикарбазона правой α-камфоры темп. пл. 236° — 238°. Ниже мы приводимъ эту константу по новѣйшимъ даннымъ Бредта и Перкина.

[2] и [3]) Journ. prakt. Chem.. **89**, 239 *(1914)*.

[4]) Journ. Chem. Soc., **71**, 1048 *(1897)*.

Изъ лабораторіи органической химіи Московскихъ Высшихъ Женскихъ Курсовъ.

Изслѣдованіе изъ области изокамфана.

С. С. Наметкина и Л. Н. Абакумовской.

Опытами Н. Д. Зелинскаго [1]) и П. Липпа [2]) установлено, что при гидрогенизаціи камфена по Сабатье и Сандерену получается кристаллическій углеводородъ $C_{10}H_{18}$, предѣльнаго характера съ т. пл. 60°—61° (или нѣсколько выше). Позже тотъ же углеводородъ былъ полученъ [3]) В. Ипатьевымъ и Н. Матовымъ изъ камфена по методу В. И. Ипатьева, а также совмѣстнымъ дѣйствіемъ катализаторовъ, окиси никкеля и глинозема, на борнеолъ, изоборнеолъ и камфору; въ этихъ послѣднихъ опытахъ въ качествѣ промежуточнаго продукта образовался, конечно, также камфенъ. Наконецъ все тотъ же предѣльный углеводородъ получается, какъ показали опыты П. Липпа, [4]) гидрогенизаціей камфена при обыкновенной температурѣ въ присутствіи платиновой черни (методъ С. Фокина), т. е. въ условіяхъ, исключающихъ всякую вѣроятность изомеризаціонныхъ процессовъ. Такимъ образомъ, можно считать твердо установленнымъ, что этотъ углеводородъ является нормальнымъ, не изомеризованнымъ продуктомъ гидрогенизаціи камфена. Землеръ предложилъ для такого углеводорода наименованіе изокамфанъ [5]).

Изъ всѣхъ вышеупомянутыхъ изслѣдователей только П. Липпъ ближе изучилъ химическія свойства изокамфана, особенно отношеніе его къ окислителямъ. Между прочимъ оказалось, что при дѣйствіи на изокамфанъ азотной кислоты уд. в. 1,4 при обыкновенномъ давленіи и въ запаянныхъ трубкахъ получаются въ

---

[1]) Протоколъ засѣданія Р. Ф.-Х. О., 13 мая *1904*. См. Ж. Р. Х. О., **36**, 768 *(1904)*.

[2]) Lieb. Ann., **382**, 265.

[3]) Ж. Р. Х. О., **44**, 1698 *(1912)*. Нѣсколько болѣе низкая темп. плавленія изокамфана (55, 5° — 57°), полученнаго В. Ипатьевымъ и Н. Матовымъ изъ камфена, объясняется, конечно, меньшей чистотой исходнаго матеріала. Тоже можно сказать о препаратѣ А. Скита и В. А. Мейера. Ber., **45**, 3583 *(1912)*.

[4]) L. c.

[5]) Ætherische Öle. B. II. 69.

общемъ тѣ же продукты, что и при окисленіи камфена. Какъ и слѣдовало ожидать, дѣйствіе окислителя направилось въ этихъ условіяхъ на боковую (метильную) группу.

Намъ казалось небезынтереснымъ, нѣсколько видоизмѣнивъ условія опытовъ П. Липпа, подвергнуть изокамфанъ дѣйствію не крѣпкой, а слабой азотной кислоты. Какъ показали изслѣдованія М. И. Коновалова, дѣйствіе реагента направляется тогда не на метильную группу, а на группы CH и CH_2, т. е. въ данномъ случаѣ на углероды, входящіе въ составъ алициклической системы. По аналогіи съ другими моно- и бициклическими углеводородами, изслѣдованными въ этомъ направленіи въ нашей лабораторіи, можно было ожидать, что среди продуктовъ реакціи, кромѣ нитросоединеній, окажется также соотвѣтствующая, пока еще неизвѣстная, двуосновная кислота, изокамфокамфарная (II), и что такимъ образомъ удастся осуществить разрывъ бициклической системы изокамфана (I) безъ глубокаго ея распада:

```
CH3\  (5)       (4)         (3)                      CH3\
    >C ------- CH ------- CH2(β)                         >C ------- CH --- COOH
CH3/  |         |           |                        CH3/  |         |
      |    (7) CH2          |              →              |        CH2
      |         |           |                             |         |
CH3 — CH ------ CH ------- CH2(α)                  CH3 — CH ------- CH ----- COOH
     (6)       (1)         (2)
                I                                                   II
```

Загадочная природа камфена сказалась, однако, и въ этой реакціи. Среди нейтральныхъ продуктовъ ея дѣйствительно удалось обнаружить вторичное нитросоединеніе, но въ кислотномъ слоѣ при осторожномъ сгущеніи его на водяной банѣ не найдено было и слѣдовъ соотвѣтствующей двуосновной кислоты. Столь рѣзкое отличіе отъ другихъ алициклическихъ углеводородовъ заставило насъ сначала предположить, что дѣйствіе азотной кислоты направляется здѣсь не въ α или β-положеніе, а на метиленовый мостикъ, и что полученное нами вторичное нитросоединеніе есть 7-нитроизокамфанъ. Какъ будетъ видно изъ послѣдующаго изложенія, намъ не удалось пока выдѣлить это нитросоединеніе въ индивидуальномъ состояніи. Подобно тому, какъ это наблюдается при камфанѣ [1]), здѣсь также получается смѣсь, повидимому, стереоизомерныхъ нитросоединеній, раздѣленіе кото-

[1]) См. предыдущую статью.

рыхъ представляетъ задачу, довольно трудную и нами пока еще не разрѣшенную.

Въ цѣляхъ ближайшаго изученія производныхъ изокамфана и, между прочимъ, полученныхъ нами нитросоединеній представляло большой интересъ перейти отъ нихъ къ соотвѣтствующему кетону. Такой переходъ и здѣсь былъ осуществленъ нами—окисленіемъ щелочного раствора нитросоединенія хамелеономъ при 0° [1]). Мы получили при этомъ два кетона. Оба они имѣютъ одинъ и тотъ же составъ — $C_{10}H_{16}O$, очень схожіе семикарбазоны, но рѣзко различаются между собой по температурѣ плавленія: послѣ переведенія черезъ семикарбазонъ одинъ кетонъ плавился при 63°—64°, другой же при 91°—92°. Мы имѣемъ очевидно и здѣсь случай стереоизомеріи, легко укладывающійся въ рамки общепринятыхъ представленій о строеніи изокамфана.

Въ виду того, что названіе „изокамфора" исторически упрочилось за совершенно другимъ соединеніемъ, мы предлагаемъ для кетоновъ, которые можно вывести изъ изокамфана, общее названіе „изокамфонъ".—Естественнымъ выводомъ изъ вышеприведеннаго предположенія о строеніи нашихъ нитроизокамфановъ являлось допущеніе, что полученное нами кетоны суть стереоизомерные 7 и 7'—изокамфоны. Ближайшее изслѣдованіе показало, однако, что предположеніе это не отвѣчаетъ дѣйствительности. Оказалось, что при окисленіи нашихъ кетоновъ хамелеонамъ количественно получается та самая двуосновная кислота, $C_{10}H_{16}O_4$, *изокамфокамфарная*, которой мы не нашли въ кислотномъ слоѣ при дѣйствіи слабой азотной кислоты на изокамфанъ. Этотъ результатъ возможенъ, очевидно, лишь при условіи, что карбонильная группа въ нашихъ кетонахъ находится въ α или β положеніи. Для окончательнаго выбора между этими двумя строеніями пока еще не хватаетъ экспериментальныхъ данныхъ. Однако, по аналогіи съ камфениланомъ [2]), имѣющимъ совершенно такую же бициклическую систему, какъ изокамфанъ, можно съ большой долей вѣроятія предполагать, что и въ этомъ случаѣ дѣйствіе азотной кислоты направляется въ β положеніе. Если эта аналогія подтвердится, то полученнымъ нами стереоизомернымъ изокамфонамъ (β и β') слѣдуетъ придать такое строеніе:

---

[1]) Ж. Р. Х. О, **45**, 1420 *(1913)*.

[2]) См. слѣдующую статью.

```
                  H                                        H
H3C             ⋰                       H3C              ⋰
    >C ——— C ——— CO (β)                     >C ——— C ——— CO
H3C  |    /       |                     H3C  |    /       |
     |  H2C       |                          |  H2C       |
H    |     \      |                     H3C  |     \      |
    >C ——— C ——— CH2(α)                     >C ——— C ——— CH2
H3C         ⋱                            H          ⋱
             H                                       H
```

Естественно возникаетъ вопросъ: если дѣйствіе азотной кислоты на изокамфонъ направляется на углеродъ, находящійся въ β-положеніи, то почему же въ кислотномъ слоѣ отъ этой реакціи не обнаруживается изокамфо-камфарной кислоты? Какъ сейчасъ будетъ показано, дѣйствіе азотной кислоты на изокамфанъ осложняется своеобразнымъ вторичнымъ процессомъ, въ результатѣ котораго въ кислотномъ слоѣ должна оказаться сложная смѣсь продуктовъ окисленія не только изокамфона, но и камфена. Возможно, что раздѣленіе такой смѣси кристаллизаціей встрѣчаетъ извѣстныя затрудненія.

Изслѣдованія М. И. Коновалова показали, что при нитрованіи углеводородовъ слабой азотной кислотой осебенно легко образуются тамъ, гдѣ это возможно, третичныя нитросоединенія. За таковое при нитрованіи изокамфана нами было принято сначала кристаллическое вещество съ темп. плавл. 64°, нерастворимое ни въ водной, ни въ спиртовой щелочи.

Оказалось, однако, что составъ его отвѣчаетъ формулѣ $C_{10}H_{15}NO_2$, а не $C_{10}H_{17}NO_2$. И аналитическія данныя и свойства этого вещества не оставляли сомнѣнія, что мы имѣемъ здѣсь камфенилнитритъ Ягелки [1], т. е. соединеніе, которое, какъ показали послѣднія работы П. Липпа [2], слѣдуетъ разсматривать скорѣе, какъ ω-нитрокамфенъ. Липпъ констатировалъ

```
H3C
    >C — CH — CH2
H3C  |   |     |
     |   CH2   |
     |   |     |
NO2CH=C — CH — CH2
```

между прочимъ образованіе этого вещества при взаимодѣйствіи изокамфана также съ крѣпкой азотной кислотой.

Столь необычное теченіе этой реакціи заслуживаетъ, конечно,

---

[1]) Ber., **32**, 1498 *(1899)*.

[2]) Lieb. Ann., **399**, 241.

особаго вниманія. По мнѣнію Липпа ее можно выразить слѣдующей схемой:

$$>CH-CH_3 \rightarrow >C(OH)-CH_3 \rightarrow >C=CH_2 \rightarrow \underset{\displaystyle NO}{>\overset{}{C}}-CH_2.NO_2 \rightarrow >C=CH.NO_2$$

Нельзя дѣйствительно не согласиться, что въ основу истолкованія этого своеобразнаго превращенія должно быть положено необычайное стремленіе въ данной бициклической системѣ къ образованію семициклической двойной связи. Можно только возражать противъ предположенія, что въ данномъ случаѣ промежуточное образованіе камфена происходитъ черезъ третичный спиртъ. Все, что извѣстно намъ о дѣйствіи азотной кислоты на углеводороды предѣльнаго характера, заставляетъ скорѣе ожидать, что въ первую фазу здѣсь происходитъ образованіе того третичнаго нитросоединенія, которое мы искали и не нашли въ продуктахъ взаимодѣйствія изокамфана со слабой азотной кислотой.

Если допустить, что въ условіяхъ своего образованія этотъ промежуточный продуктъ тотчасъ же отщепляетъ элементы азотистой кислоты съ образованіемъ камфена, странное, на первый взглядъ, отсутствіе третичнаго нитросоединенія въ конечныхъ продуктахъ нашей реакціи дѣлается совершенно понятнымъ.

Опытная часть.

Углеводородъ $C_{10}H_{18}$. Исходнымъ матеріаломъ для работы намъ послужилъ недѣятельный камфенъ отъ Шиммеля съ темп. плавл. 47° — 49°. При медленномъ пропусканіи черезъ нѣсколько видоизмѣненный аппаратъ Сабатье и Сандерена, при длинѣ слоя никкеля въ 50 см., уже съ одного раза происходитъ почти полная гидрогенизація. Для очистки отъ слѣдовъ не вошедшаго въ реакцію камфена углеводородъ былъ растворенъ въ небольшомъ количествѣ легкаго петролейнаго эфира и подвергнутъ обработкѣ купороснымъ масломъ до тѣхъ поръ, пока сѣрная кислота не стала оставаться совершенно безцвѣтной. Промытый и высушенный растворъ изокамфана былъ подвергнутъ затѣмъ фракціонировкѣ. Въ одномъ изъ опытовъ изъ 234 гр. сырого изокамфана послѣ первой же перегонки съ дефлегматоромъ въ три шарика получилось 205 гр. углеводорода съ темп. кип. 165° — 165°,5 и темп. плавл. 59° — 61°. Углеводородъ

былъ перекристаллизованъ одинъ разъ изъ метиловаго спирта, при чемъ свойства его почти не измѣнились: темп. 60 — 61°; темп. кип. 165,5 — 165,7 (730 мм.).

Вторичное нитросоединеніе, $C_{10}H_{17}NO_2$. Обработка изокамфана азотной кислотой производилась въ условіяхъ М. И. Коновалова. Въ каждую трубку брали по 8 гр. углеводорода и 30 кб. см. азотной кислоты уд. в. 1,075. Нагрѣваніе—въ первый день — 6 час. при 140° — 145°; при вскрытіи трубокъ — давленіе очень сильное. Во второй день — нагрѣваніе 8 час. при той же температурѣ; давленіе — небольшое.

Такъ какъ нейтральные продукты реакціи получались обыкновенно въ кристаллическомъ видѣ, то для дальнѣйшей обработки приходилось приливать легкаго петролейнаго эфира. Послѣ отдѣленія кислоты верхній нейтральный слой подвергался сначала повторной обработкѣ крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго кали (1 : 2) при энергичномъ встряхиваніи. Первыя порціи щелочи сразу окрашиваются въ темно-бурый, почти черный цвѣтъ; послѣднія – въ слабо-желтый. Щелочной растворъ разбавленъ въ 2—3 раза водой и насыщенъ при охлажденіи углекислотой. Выдѣлившееся нитросоединеніе извлечено петролейнымъ эфиромъ, послѣ отгонки котораго остатокъ перегнанъ въ вакуумѣ. При первой же перегонкѣ почти все перешло при 147° — 149° (давленіе 28 мм.); при второй перегонкѣ 125° — 126° (давленіе 15 мм.). Вещество легко застываетъ въ пріемникѣ и представляетъ изъ себя желтоватую кристаллическую массу, пропитанную масломъ, съ характернымъ запахомъ высокомолекулярныхъ вторичныхъ нитросоединеній. Отжатое на пористой тарелочкѣ оно начинаетъ спекаться при 44° и плавится при 48 — 49°. Даетъ рѣзкую реакцію Либерманна, а также реакціи В. Мейера на вторичное нитросоединеніе.

Анализъ показалъ, что вещество не вполнѣ чисто: оно содержитъ, вѣроятно, небольшую примѣсь кетона [1]).

I. Навѣска 0,1585 гр.: 0,3887 гр. CO_2, 0,1315 гр. H_2O.
II. „ 0,1255 гр.: 7,9 куб. сант. N (18°, 752 мм.).

$C_{10}H_{17}NO_2$.	Вычислено %:	C — 65,57;	H — 9,29;	N — 7,66
	Найдено „	„ — 66,88;	„ — 9,28;	„ — 7,16.

[1]) Образованіе кетона при перегонкѣ нитросоединенія въ вакуумѣ (даже при 10 — 12 мм.) наблюдается также и въ другихъ случаяхъ, особенно рѣзко при фракціонировкѣ одного изъ нитрофенхановъ.

С. Н.

Кетоны $C_{10}H_{16}O$. I. β-*Изокамфонъ.* При выдѣленіи вторичнаго нитросоединенія изъ щелочнаго раствора углекислотой чрезвычайно трудно добиться, чтобы нитросоединеніе выдѣлилось сполна. Нѣкоторая часть его, вѣроятно, опредѣленная модификація, упорно остается въ щелочномъ растворѣ, сколько бы времени ни продолжалось пропусканіе углекислоты. Чтобы избѣжать потери цѣннаго вещества мы, послѣ извлеченія выдѣлившагося нитросоединенія петролейнымъ эфиромъ, переработали щелочный растворъ на кетонъ. Для этого мы подвергали его дѣйствію двухпроцентнаго раствора хамелеона при 0° до появленія постоянной окраски; избытокъ хамелеона разрушали нѣсколькими каплями раствора хлористаго марганца и отгоняли кетонъ водянымъ паромъ. Получилось около 8 гр. сырого кристаллическаго вещества, которое, будучи отжато на пористой тарелочкѣ, плавилось не ясно, около 84°—88°. Для очистки оно было обработано на холоду смѣсью солянокислаго семикарбазида и уксуснокислаго калія. Послѣ прибавленія небольшого количества чистаго карбинола начиналось медленное выдѣленіе семикарбазона, который, будучи перекристаллизованъ изъ метиловаго спирта, плавился 196°—198°.

Дѣйствіемъ крѣпкой сѣрной кислоты (1 ч. купороснаго масла на 2 ч. воды) изъ этого семикарбазона было получено около 4 гр. кристаллическаго вещества, анализъ котораго отвѣчалъ формулѣ $C_{10}H_{16}O$.

Анализъ:

Навѣска 0,1736 гр.: 0,5011 гр. CO_2, 0,1651 гр. H_2O.

$C_{10}H_{16}O$.	Вычислено %:	C — 78,88;	H — 10,60.
	Найдено „	„ — 78,72;	„ — 10,64.

Въ чистомъ видѣ β-изокамфонъ представляетъ изъ себя мягкую кристаллическую массу съ темп. плав. въ широкомъ капиллярѣ 91°—92°.

Чтобы убѣдиться въ постоянствѣ свойствъ этого новаго кетона, онъ былъ еще разъ переведенъ черезъ семикарбазонъ; послѣдній послѣ кристаллизаціи изъ метиловаго спирта плавился 196°—197°. Полученный изъ него кетонъ имѣлъ ту же точку плавленія (91°—92°). Онъ образуется такимъ образомъ на счетъ той модификаціи нитроизокамфона, которая не выдѣляется углекислотой изъ щелочнаго раствора.

II. β¹-*Изокамфонъ.* Другой изомерный кетонъ былъ полученъ нами тѣмъ же способомъ изъ вышеописаннаго нитросоеди-

ненія, перегнаннаго въ вакуумѣ и не отжатаго. 9 гр. этого вещества было обработано крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго кали (1:2). При взбалтываніи — полное раствореніе. Послѣ разбавленія водой, въ виду появленія мути, растворъ былъ обработанъ петролейнымъ эфиромъ, а затѣмъ, какъ и въ предыдущемъ случаѣ, двухпроцентнымъ хамелеономъ. Отгонкой съ водяными паромъ получено около 5 гр. сырого кетона, который былъ растворенъ въ эфирѣ и высушенъ хлористымъ кальціемъ. Послѣ удаленія эфира остатокъ перегнанъ изъ колбочки Вюрца. Весь кетонъ въ количествѣ 3,5 гр. перешелъ при 217° — 218° (757 мм.); въ пріемникѣ онъ застылъ въ мягкую кристаллическую массу, которая плавилась 56° — 61° и имѣлъ составъ, отвѣчающій формулѣ $C_{10}H_{16}O$.

Анализъ:

Навѣска 0,1954 гр.: 0,565 гр. CO_2, 0,1816 гр. H_2O.

$C_{10}H_{16}O$.	Вычислено %:	C — 78,88;	H — 10,60.
	Найдено „	„ — 78,86;	„ — 10,40.

Семикарбазонъ изъ этого кетона получается нѣсколько легче и быстрѣе, чѣмъ изъ β-изокамфона. Послѣ первой кристаллизаціи изъ метиловаго спирта этотъ семикарбазонъ плавился около 193°, послѣ второй кристаллизаціи — при 195°; послѣ третьей — темп. плав. его не измѣнилась. Кетонъ, полученный изъ этого трижды перекристаллизованнаго семикарбазона плавился рѣзко при 63°—64°. Онъ образуется, такимъ образомъ, изъ той модификаціи нитроизокамфона, которая сравнительно легче выдѣляется углекислотой изъ щелочнаго раствора. Оба кетона чрезвычайно летучи и обладаютъ весьма пріятнымъ запахомъ, до нѣкоторой степени напоминающимъ камфору.

Изокамфо-камфарная (1, 2, 2-триметил-циклопентанъ-3,5-дикарбоновая) кислота, $C_{10}H_{16}O_4$. 1 гр. смѣси изокамфановъ подвергнутъ дѣйствію 2% щелочнаго хамелеона (2, 1 гр. MnO_4K и 1 гр. KOH). При обыкновенной температурѣ незамѣтно никакой реакціи. Смѣсь была нагрѣта до 70° и подвергнута трехчасовому встряхиванію. Выпало значительное количество перекиси марганца, но запахъ кетона чувствовался еще совершенно ясно. Смѣсь еще разъ была нагрѣта до той же температуры и снова встряхивалась въ теченіе 4 часовъ. Запахъ кетона послѣ этого почти совершенно исчезъ, и жидкость оказалась лишь слабо окрашенной. Не вошедшій въ реакцію хамелеонъ былъ раскисленъ, перекись марганца отфильтрована, фильтратъ сгущенъ на водяной банѣ и подкисленъ сѣрной кислотой.

Тотчасъ же выпалъ обильный мелкокристаллическій осадокъ кислоты, легко растворившійся въ эфирѣ. Послѣ отгона растворителя кислота была перекристаллизована одинъ разъ изъ горячей воды. Послѣ этого она при нагрѣваніи въ капиллярѣ начинала спекаться при 176° и плавилась при 178 — 180°. Кислота была прежде всего оттитрована растворомъ $\frac{1}{20}$ н. NaOH, причемъ титръ щелочи устанавливался по навѣскѣ чистой камфарной кислоты.

На 0,1 гр. камфарной кислоты пошло 20,2 куб. сант. NaOH.
На 0,1 гр. изокамфо-камфар. кисл. пошло 20,1 куб. сант. NaOH.

Анализъ серебряной соли изокамфо-камфарной кислоты:

I. Навѣска 0,1062 гр.; получено 0,0548 гр. Ag.
II. „ 0,2498 гр.; „ 0,1293 гр. Ag.

$C_{10}H_{14}O_4Ag_2$. Вычислено %: Ag — 52,13.
Найдено „ I „ — 51,60.
II „ — 51,76.

Анализъ кислоты сожженіемъ:

Навѣска 0,1179 гр.: 0,2591 гр. CO_2, 0,0848 гр. H_2O.

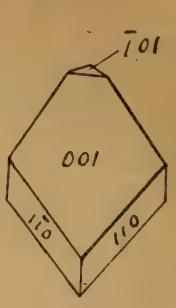
$C_{10}H_{16}O_4$. Вычислено %: C — 59,96; H — 8,06.
Найдено „ „ — 59,94; „ — 8,05.

Такимъ образомъ, несомнѣнно мы имѣемъ здѣсь новый изомеръ камфарной кислоты, вѣроятно, въ видѣ смѣси цис-и транс-модификацій. Этимъ обстоятельствомъ, очевидно, и объясняется нѣкоторая неясность ея температуры плавленія.

Изокамфо-камфарная кислота (недѣятельная) нерастворима въ петролейномъ эфирѣ и весьма мало — въ бензолѣ и хлороформѣ. Легко растворяется въ простомъ эфирѣ и довольно хорошо въ горячей водѣ. При 18° растворимость въ 100 куб. сант. воды равна 0,58 гр. При быстромъ охлажденіи горячаго воднаго раствора изокамфо-камфарная кислота кристаллизуется въ мелкихъ аггрегатахъ. При медленномъ испареніи холоднаго воднаго раствора выдѣяются хорошо образованные кристаллы, по внѣшнему виду напоминающіе ромбоэдры.

В. В. Карандѣевъ любезно взялъ на себя трудъ ближе изслѣдовать кристаллическую форму изокамфо-камфарной кислоты. Согласно измѣренію угловъ кристаллы ея относятся къ голоэдріи моноклинической системы ($\lambda^2 c$, π). Плоскость оптическихъ осей совпадаетъ съ гранью $\{010\}$. Приблизительная величина кристаллографическихъ константъ $a : b : c = 1{,}53 : 1 : 1{,}93$; $\beta = 112°$.

По своимъ качественнымъ реакціямъ изокамфо-камфарная кислота очень напоминаетъ камфарную. Сравнительные опыты производились съ одинаковыми растворами натровыхъ солей обѣихъ кислотъ (камфарная к. отъ Кальбаума) двухъ концентрацій: $^1/_{50}$ н. и $^1/_{250}$ н.



Оказалось, что щелочныя и щелочноземельныя соли, а также соли магнія и окиси ртути обѣихъ кислотъ легко растворимы въ водѣ.

Соли закиси марганца обѣихъ кислотъ на холоду также хорошо растворимы въ водѣ; однако растворимость ихъ, особенно для изокамфо-камфарной кислоты, сильно понижается при нагрѣваніи.

Соли окиси хрома и желѣза, свинцовыя и мѣдныи соли обѣихъ кислотъ трудно растворимы въ водѣ (конц. $\frac{1}{250}$ н).

Серебряная соль изокамфо-камфарной кислоты также мало растворима въ водѣ, особенно по сравненію съ серебряной солью кислоты камфарной, растворимой въ водѣ значительно лучше.

Наоборотъ, цинковая соль изокамфо-камфарной кислоты на холоду растворима въ водѣ значительно лучше цинковой соли камфарной кислоты. Однако, растворимость изокамфо-камфарнокислаго (но не камфарнокислаго) цинка замѣтно уменьшается съ повышеніемъ температуры раствора.

Камфенилнитритъ (ω-нитрокамфенъ) $C_{10}H_{15}.NO_2$. Послѣ обработки сначала водной, а подъ конецъ спиртовой щелочью нейтральнаго продукта реакціи изокамфана съ азотной кислотой остатокъ былъ подвергнутъ фракціонировкѣ при обыкновенномъ давленіи. Сначала отошелъ петролейный эфиръ, затѣмъ изокамфанъ. Когда температура поднялась до 171°, появились окислы азота и перегонка продолжалась въ вакуумѣ при 40 мм. Первая фракція отогналась до 100°. При дѣйствіи хамелеона она частью окислилась и дала изокамфо-камфарную кислоту; очевидно, она состояла изъ кетона и углеводорода. Затѣмъ температура стала быстро подниматься. Главная часть (11 гр.) перешла теперь при 157°—163° и въ пріемникѣ застыла. Перекристаллизованое изъ горячаго метиловаго спирта вещество это плавилось рѣзко при 63°,5—64°; послѣ второй кристаализаціи темп. плавленія не измѣнилась. Составъ вещества хорошо подходитъ къ формулѣ камфенилнитрита Ягелки $C_{10}H_{15}NO_2$ (ω-нитрокамфенъ Липпа).

Анализъ:

I.	Навѣска	0,1821 гр.:	0,4457 гр. CO_2, 0,1385 гр. H_2O.
II.	„	0,1780 гр.:	0,4339 гр. CO_2, 0,1358 гр. H_2O.
III.	„	0,1740 гр:	12,3 куб. сант. N (24°, 753 мм.).
IV.	„	0,1882 гр:	13 куб. сант. N (23°, 752 мм.).

$C_{10}H_{17}NO_2$.	Вычислено %:		C — 65,57;	H — 9,29;	N — 7,66
$C_{10}H_{15}NO_2$.	„ „		„ — 66,24;	„ — 8,35;	„ — 7,75
	Найдено „	I и III	„ — 66,75;	„ — 8,51;	„ — 7,81
		II и IV	„ — 66,48;	„ — 8,54;	„ — 7,66.

Подобно препаратамъ камфенилнитрита, описаннымъ въ литературѣ, наше вещество даже въ чистомъ видѣ имѣетъ желтоватый оттѣнокъ и при слабомъ нагрѣваніи съ крѣпкой кислотой окрашиваетъ растворъ въ вишнево-красный цвѣтъ. — Согласно указаніямъ Ягелки, 2 гр. вещества нагрѣвались въ теченіе трехъ часовъ съ алкогольнымъ растворомъ ѣдкаго кали (2,5 гр. KOH и 5 гр. спирта). Изъ продукта реакціи выдѣленъ кетонъ съ темп. кипѣнія 193°—194° (corr.) и темп. плав. около 35°. Семикарбазонъ его плавился 224°—225°. Несомнѣнно, это-камфенилонъ, образованіе котораго въ данныхъ условіяхъ также характерно для камфенилнитрита.

Кислотный слой. При осторожномъ выпариваніи на водяной банѣ кислотнаго слоя отъ реакціи изокамфана со слабой азотной кислотой жидкость все болѣе и болѣе густѣетъ. Однако, ни охлажденіе, ни продолжительное стояніе надъ сѣрной кислотой отдѣльныхъ пробъ этой жидкости не вызывало въ ней появленія кристалловъ. Въ концѣ концовъ получается густая темно-желтая масса, которыя не закристаллизовывается даже при стояніи въ теченіе нѣсколькихъ мѣсяцевъ, — картина, вполнѣ аналогичная той, которую наблюдалъ П. Липпъ при изслѣдованіи нелетучихъ продуктовъ окисленія изокамфана крѣпкой азотной кислотой.

Изслѣдованіе продолжается.

Москва.

21 декабря 1914 г.

Изъ лабораторіи органической химіи Московскихъ Высшихъ Женскихъ Курсовъ.

Камфениланъ и его производныя.

С. С. Наметкина и А. М. Хухриковой.

Полученіе и изслѣдованіе камфенилана, какъ ближайшаго гомолога изокамфана и фенхана, представляетъ, конечно, большой интересъ. Какъ объектъ для нашихъ работъ камфениланъ казался особенно интереснымъ, такъ какъ, въ отличіе отъ камфана, здѣсь приходится имѣть дѣло съ различными пятичленными циклами, каждый изъ которыхъ содержитъ при этомъ группу CH_2. Съ разрѣшенія Н. М. Кижнера мы приготовили по его методу изъ соотвѣтствующаго кетона, камфенилона (I), этотъ новый бициклическій углеводородъ (II), и изучили его отношеніе къ слабой азотной кислотѣ въ запаянныхъ трубкахъ.

$$
\text{I.}\quad
\begin{array}{l}
CH_3\diagdown \\
\qquad\; C - CH - CH_2 \\
CH_3\diagup\;\;|\qquad |\qquad\;\; | \\
\qquad\;\; |\quad\; CH_2 \qquad | \\
\qquad\;\; |\qquad |\qquad\;\; | \\
\quad CO - CH - CH_2
\end{array}
\qquad\qquad
\text{II.}\quad
\begin{array}{l}
CH_3\diagdown\;(5)\qquad\;(4)\qquad(3) \\
\qquad\quad C \text{———} CH - CH_2\,(\beta) \\
CH_3\diagup\;|\qquad\quad |\qquad\quad | \\
\qquad\quad |\qquad CH_2 \qquad\; | \\
\qquad\quad |\qquad\quad |\qquad\quad | \\
(6)\; CH_2 - CH - CH_2\,(\alpha)\;(2) \\
\qquad\qquad\quad (1)
\end{array}
$$

Общая картина этой реакціи уже достаточно выяснена въ предыдущихъ статьяхъ. Главными продуктами ея и здѣсь оказались вторичное нитросоединеніе и кетонъ, изъ кислотнаго же слоя нами выдѣлена двуосновная кислота состава $C_9H_{14}O_4$. Принимая для камфенилана вышеприведенную формулу (II), легко видѣть, что при окисленіи этого углеводорода можетъ образоваться только одна кислота такого состава. Кислоту эту — новый изомеръ апокамфарной кислоты — можно назвать кислотой апофенхокамфарной [1]). Она должна имѣть строеніе 1,1-диметил-циклопентан-2,4-дикарбоновой кислоты:

---

[1]) Мы называемъ фенхокамфарной кислотой 1,3,3-триметил-циклопентанъ-1,4-дикарбоновую кислоту, которую получилъ впервые Валлахъ (Lieb. Ann., **362**, 196) окисленіемъ изофенхона и которую затѣмъ подробно изслѣдовали Асканъ (Lieb. Ann., **387**, 1) и Санделинъ (Lieb. Ann., **396**, 285). Всѣ указанные авторы называютъ эту кислоту изофенхокамфарной. Приставка „изо“ кажется однако мнѣ совершенно излишней, такъ какъ кислота эта, какъ показали наши еще не опубликованные опыты, получается также при дѣйствіи азотной кислоты на углеводородъ фенханъ. С. Н.

$$\begin{array}{llll} CH_3 \\ & C & — CH — COOH. \\ CH_3 & | & \quad | \\ & | & CH_2 & \qquad III. \\ & | & \quad | \\ & CH_2 & — CH — COOH. \end{array}$$

Образованіе апофенхокамфарной кислоты при дѣйствій азотной кислоты на камфениланъ до извѣстной степени предрѣшаетъ вопросъ о строеніи другихъ продуктовъ этой реакціи: нитросоединенія и кетона. Очевидно, это должны быть α или β производныя камфенилана, нар.

$$IV. \begin{array}{lllll} CH_3 \\ & C & — CH & — CH_2 \\ CH_3 & | & \ \ | & \quad | \\ & | & CH_2 & \quad | \\ & | & \ \ | & \quad | \\ & CH_2 & — CH & — CO \end{array} \qquad V. \begin{array}{lllll} CH_3 \\ & C & — CH & — CO \\ CH_3 & | & \ \ | & \quad | \\ & | & CH_2 & \quad | \\ & | & \ \ | & \quad | \\ & CH_2 & — CH & — CH_2 \end{array}$$

α-изокамфенилонъ β-изокамфенилонъ.

Окончательное рѣшеніе вопроса, въ какое мѣсто (α или β) направляется въ данномъ случаѣ дѣйствіе азотной кислоты, можетъ быть достигнуто сравненіемъ полученнаго нами кетона съ изокамфенилономъ Комппа и Хинтикка [1]). Названные авторы, исходя изъ камфенилона, осуществили цѣль превращеній, вполнѣ аналогичную той, которая привела Бертрама и Хелле [2]) отъ фенхона (VI) къ изофенхону (VII):

$$VI \begin{array}{lllll} CH_3 \\ & C & — CH & — CH_2\ (\beta) \\ CH_3 & | & \ \ | & \quad | \\ & | & CH_2 & \quad | \\ & | & \ \ | & \quad | \\ & CO & — C(CH_3) & — CH_2\ (\alpha) \end{array} \rightarrow VII \begin{array}{lllll} CH_3 \\ & C & — CH & — CH_2 \\ CH_3 & | & \ \ | & \quad | \\ & | & CH_2 & \quad | \\ & | & \ \ | & \quad | \\ & CH_2 & — C(CH_3) & — CO \end{array}$$

По аналогіи съ этимъ переходомъ мы, вмѣстѣ съ Комппа и Хинтикка, имѣемъ полное основаніе принять, что въ ихъ изокамфенилонѣ, карбонильная группа занимаетъ также α-положеніе, т. е. что кетонъ ихъ есть α-изокамфенилонъ.

Что касается нашего кетона, то отличіе его отъ α-изокамфенилона несомнѣнно. Оно явствуетъ изъ слѣдующаго сопоставленія темп. плавленія этихъ кетоновъ и ихъ семикарбазоновъ:

---

[1]) Lieb. Ann., **387**, 293 *(1912)*.

[2]) Journ. prakt. Chem., **61**, 293 *(1900)*.

Нашъ кетонъ	Кетонъ К. и Х.
темп. пл. 63° — 65°	темп. пл. 55° — 57°
Семикарбазоны:	
темп. пл. 192° — 193°;	темп. пл. 225° — 226°.

Такимъ образомъ, если кетонъ Комппа и Хинтикка имѣетъ вышеуказанное строеніе, то полученный нами новый изомеръ камфенилона есть β-изокамфенилонъ, и соотвѣтственно вторичное нитросоединеніе есть β-нитрокамфениланъ.

Оба эти соединенія являются, какъ уже было указано, главными продуктами взаимодѣйствія камфенилана со слабой азотной кислотой. Для полноты описанія мы должны упомянуть еще объ одномъ направленіи этой реакціи, которое приводитъ обратно къ камфенилону и соотвѣтствующему нитросоединенію (6-нитрокамфенилану). Не оказывая существеннаго вліянія на выдѣленіе въ чистомъ видѣ главныхъ продуктовъ, это побочное направленіе реакціи все же представляетъ большой интересъ. Оно показываетъ, что оріентировка нитрогруппы, вступающей въ молекулу бициклическаго углеводорода, происходитъ одновременно и независимо въ обоихъ циклахъ данной системы.

Опытная часть.

Исходнымъ продуктомъ для нашей работы послужилъ камфенилонъ, полученный согласно указаніямъ Комппа и Хинтикка [1]) изъ недѣятельнаго камфена отъ Шиммеля. При фракціонировкѣ съ дефлегматоромъ главная часть кетона кипѣла 192° — 194° (corr) и застыла въ кристаллическую массу съ темп. плав. 35°—36°.

Гидразонъ камфенилона, $C_9H_{14}:NNH_2$, легко получается при нагрѣваніи этого кетона съ гидразингидратомъ въ запаянныхъ трубкахъ. На каждые 50 гр. камфенилона было взято по 35 гр. гидразингидрата. Нагрѣваніе — 10 часовъ до 210°. Кристаллическій продуктъ реакціи былъ затѣмъ растворенъ въ эфирѣ, высушенъ сплавленнымъ поташемъ и послѣ отгонки эфира подвергнутъ фракціонировкѣ въ вакуумѣ. Весь гидразонъ перешелъ при 119° — 120° (давленіе 17 мм.) и закристаллизовался въ пріемникѣ. При перегонкѣ его при обыкновенномъ давленіи сначала гонится мутная жидкость съ запахомъ неочищеннаго керосина, нацѣло растворяющаяся въ крѣпкой сѣрной кислотѣ съ темно-оранжевымъ цвѣтомъ. Затѣмъ перегонка устанавливается

[1]) L. c.

и почти все переходитъ при 236° — 238° (давленіе 753 мм.). Отжатый на морозѣ гидразонъ плавится 29° — 31°. Изъ 365 гр. камфенилона получено 315 гр. гидразона. Въ немъ было опредѣлено содержаніе азота по Дюма:

Навѣска 0,1557 гр.: 25,4 куб. сант. N (21°, 741 мм.).

$C_9H_{14}:NNH_2$. Вычислено % N — 18,4
Найдено „ „ — 18,02.

Азинъ камфенилона, $C_9H_{14}:N—N:C_9H_{14}$, въ небольшомъ количествѣ остается въ перегонной колбѣ послѣ фракціонировки сырого гидразона. Это — кристаллическое вещество, нерастворимое въ водѣ, легко растворимое въ эфирѣ и бензолѣ, а при нагрѣваніи—также въ метиловомъ и этиловомъ спиртѣ; трудно растворимо въ петролейномъ эфирѣ. Азинъ легко очищается перекристаллизаціей изъ этиловаго спирта и въ чистомъ видѣ плавится при 148,5°. При медленномъ испареніи бензоловаго раствора азинъ кристаллизуется въ крупныхъ безцвѣтныхъ призмахъ. При слабомъ нагрѣваніи съ 10% соляной кислотой онъ легко переходитъ въ растворъ, распадаясь при этомъ на кетонъ и гидразингидратъ. Анализъ азина:

Навѣска 0,1311 гр.: 0,3820 гр. CO_2, 0,1218 гр. H_2O.
„ 0,1348 гр.: 12,9 куб. сант. N (20°, 734 мм.).

$C_{18}H_{28}N_2$. Вычислено %: C — 79,41; H — 10,29; N — 10,5.
Найдено „ „ — 79,50; „ — 10,39; „ — 10,3.

Камфениланъ, C_9H_{16}. Разложеніе гидразона по методу Кижнера протекаетъ въ серебряной колбѣ чрезвычайно легко. На 50 гр. гидразона мы брали 2 гр. ѣдкаго кали и нѣсколько платинированныхъ кусочковъ глиняной тарелочки. При нагрѣваніи не свыше 150° (термометръ въ дефлегматорѣ), углеводородъ со слѣдами гидразона легко отгонялся. Онъ былъ обработанъ сначала слабой соляной кислотой, затѣмъ крѣпкой сѣрной, наконецъ, промытъ водой и высушенъ хлористымъ кальціемъ. При перегонкѣ съ дефлегматоромъ углеводородъ кипѣлъ очень постоянно при 142°,5 (давленіе 753 мм.) и застылъ въ пріемникѣ въ безцвѣтную кристаллическую массу, которая плавилась при 15°—16°. Изъ 315 гр. гидразона получено 180 гр. чистаго камфенилана (т. е. 70% теоріи). Углеводородъ обладаетъ слабымъ камфарнымъ запахомъ и замѣтно не реагируетъ съ хамелеономъ и дымящейся азотной кислотой (1,5) какъ на холоду, такъ и при нагрѣваніи. Его физическія свойства:

$d_4^{20} = 0,8547$; $n_{20} = 1,4555$. (Вѣсъ вещества при 20° = 1,0227; вѣсъ воды при 4° = 1,1966). Молекулярное лучепреломленіе C_9H_{16}. Вычислено $MR = 39,36$; Найдено — 39,40.

Анализъ:

I. Навѣска 0,1396 гр.: 0,4479 гр. CO_2, 0,1613 гр. H_2O.
II. „ 0,1535 гр.: 0,4912 гр. CO_2, 0,1778 гр. H_2O.

C_9H_{16}.	Вычислено	%:	C — 87,1;	H — 12,90
	Найдено	I	„ „ — 87,52;	„ — 12,93
		II	„ „ — 87,25;	„ — 12,96.

Нитрокамфениланы, $C_9H_{15}NO_2$. Нитрованіе камфенилана производилось при 140°—145°. Въ каждую трубку брали 10 куб. сант. углеводорода и 30 куб. сант. азотной кислоты уд. в. 1,075. Нагрѣвали два дня по 8 час., съ перерывомъ для выпуска газовъ; оба раза давленіе—довольно сильное. Слои замѣтно окрасились въ желтый цвѣтъ, а на днѣ трубокъ появились кристаллы апофенхокамфарной кислоты. Верхній слой изъ 18 трубокъ былъ промытъ водой, высушенъ хлористымъ кальціемъ и подвергнутъ фракціонировкѣ въ вакуумѣ. При 78° (давл. 92 мм.) невошедшій въ реакцію углеводородъ отогнался въ количествѣ 74 гр. Остатокъ (69 гр.) былъ обработанъ растворомъ ѣдкаго кали (1 : 2), при чемъ не растворилось всего 8 гр. Изъ щелочнаго раствора послѣ обычной обработки выдѣлилось жидкое нитросоединеніе (1); оно было извлечено эфиромъ и при изслѣдованіи оказалось β-нитрокамфениланомъ. Затѣмъ щелочной растворъ былъ снова поставленъ подъ углекислоту. Черезъ день выдѣлилось немного кристаллическаго нитропродукта (2), послѣ отдѣленія котораго щелочной растворъ былъ переработанъ хамелеономъ на кетонъ.

1) β-Нитрокамфениланъ. Все жидкое нитросоединеніе въ количествѣ 22 гр. при первой же перегонкѣ перешло нацѣло въ одномъ градусѣ. Средняя часть съ темп. кип. 124,5° — 125° (давл. 20 мм.) при продолжительномъ стояніи въ эксикаторѣ закристаллизовалась. Ея темп. пл. 18° — 20°.

$$n_{20} = 1,4835; \quad d_4^{20} = 1,0770.$$

(Вѣсъ вещества при 20° = 1,2887; вѣсъ воды при 4° = 1,1966).

Молекул. лучепрел. $C_9H_{15}NO_2$. Выч. $MR = 44,99$; найд. $MR = 44,85$.

Анализъ нитросоединенія сожженіемъ съ окисью мѣди далъ вполнѣ удовлетворительные результаты для азота и водорода, углерода же упорно получалось на 0,5% — 1% больше. Только

опредѣленіе углерода мокрымъ путемъ по Мессингеру [1]) (III) окончательно подтвердило, что составъ вещества отвѣчаетъ формулѣ $C_9H_{15}NO_2$.

I. Навѣска	0,1402 гр.:	0,3321 гр. CO_2, 0,1138 гр. H_2O.
II. "	0,1430 гр.:	0,3378 гр. CO_2, 0,1149 гр. H_2O.
III. "	0,1657 гр.:	0,3886 гр. CO_2.
IV. "	0,1443 гр.:	10,6 куб. сант. N (22°, 759 мм.).

$C_9H_{15}NO_2$.	Вычислено %:	C — 63,91;	H — 8,94;	N — 8,28.
	Найдено " I	" — 64,6 ;	" — 9,08;	—
	II	" — 64,42;	" — 8,99;	—
	III и IV	" — 63,96;	—	" — 8,27.

Нитросоединеніе давало реакцію Либерманна, а также реакцію В. Мейера только на вторичное нитросоединеніе. О степени его индивидуальности можно судить по свойствамъ полученнаго изъ него кетона.

2) 6-Нитрокамфениланъ. а) Выпавшее въ количествѣ 3 гр. изъ щелочнаго раствора кристаллическое нитросоединеніе, дважды перекристаллизованное изъ воднаго спирта, плавилось 89° — 91°. Въ немъ было опредѣлено содержаніе азота по Дюма:

Навѣска 0,1476 гр.: 11 куб. сант. N (21°, 759 мм.).

$C_9H_{15}NO_2$. Вычислено % N — 8,28; Найдено — 8,43.

Этотъ нитрокамфениланъ былъ принятъ сначала за стереоизомеръ перваго. Однако, при окисленіи его щелочнаго раствора хамелеономъ получился совершенно иной кетонъ (темп. пл. 35° — 36°), семикарбазонъ котораго плавился 216° — 218°. Смѣсь этого семикарбазона съ семикарбазономъ чистаго недѣятельнаго камфенилона (темп. пл. 224° — 225°) плавилась 216° — 220°. Очевидно, кетонъ, полученный изъ нитросоединенія, есть не вполнѣ чистый камфенилонъ, и соотвѣтственно нитропродуктъ—6-нитрокамфениланъ съ небольшой примѣсью β-нитрокамфенилана.

b) Присутствіе 6-нитрокамфенилана было обнаружено также въ той части жидкаго нитросоединенія, которое не растворялось въ водной щелочи (ср. выше). При перегонкѣ ея въ вакуумѣ сначала отгонялся остатокъ углеводорода, затѣмъ кетонъ. Наконецъ, температура поднялась до 120° — 122° при 18 мм., и, такъ какъ вещество стало застывать въ форштоссѣ, перегонку пришлось прекратить. Нитросоединеніе плавилось въ широкихъ предѣлахъ (15° — 30°) и нацѣло растворилось въ спиртовомъ ра-

[1]) Ber., **21**, 2916 *(1888)*.

створѣ алкоголята. Растворъ былъ разбавленъ водой, спиртъ отогнанъ въ вакуумѣ и остатокъ обработанъ хамелеономъ при 0° до постоянной розовой окраски. Выдѣленный отсюда кетонъ кипѣлъ 192°—193° (давл. 745 мм.) и плавился при 36°—37°, а его семикарбазонъ послѣ трехъ перекристаллизацій — при 224°—225°; также плавилась и смѣсь этого семикарбазона съ семикарбазономъ чистаго камфенилона.

Такимъ образомъ, образованіе 6-нитрокамфенилана при дѣйствіи азотной кислоты на камфениланъ несомнѣнно. Выдѣленіе его въ индивидуальномъ видѣ должно составить одну изъ задачъ дальнѣйшаго изслѣдованія.

β-Камфениламинъ, $C_9H_{15}NH_2$. Оловомъ и соляной кислотой β-нитрокамфениланъ почти количественно возстановляется въ аминъ. Послѣ соотвѣтствующей переработки аминъ былъ дважды перегнанъ надъ металлическимъ натріемъ. Темп. кип. его 189°—189°,5 (давл. 760 мм.). При охлажденіи аминъ застываетъ въ кристаллическую массу, которая плавится 10°—14°.

$$d_4^{20} = 0{,}9278; \quad n_{20} = 1{,}4822.$$

(Вѣсъ вещества при 20° = 1,1102; вѣсъ воды при 4° = 1,1966).

Мол. лучепр. $C_9H_{15}NH_2$. Вычисл. $MR = 42{,}81$; найд. $MR = 42{,}70$.

Анализъ:

I. Навѣска 0,1194 гр.: 0,3412 гр. CO_2, 0,1336 гр. H_2O.
II. „ 0,1626 гр.: 14,8 куб. сант. N (24°, 754 мм.).

		C	H	N
$C_9H_{15}NH_2$.	Вычислено %:	C — 77,70;	H — 12,33;	N — 10,08.
	Найдено „	„ — 77,94;	„ — 12,52;	„ — 10,07.

Бензоильное производное этого амина не имѣло постоянной точки плавленія. Послѣ первой кристаллизаціи изъ 75%-го метиловаго спирта оно плавилось при 133°—136°, послѣ второй кристаллизаціи — при 138°—140°, послѣ третьей — при 141°—143°.

Опредѣленіе азота по Дюма:

Навѣска 0,2862 гр.: 14,2 куб. сант. N (19°, 761 мм.).

$C_9H_{15}NH.COC_6H_5$. Вычислено % N — 5,77; найдено — 5,69.

Такимъ образомъ, описанный аминъ не представляетъ изъ себя индивидуальнаго вещества; да это и понятно, такъ какъ, независимо отъ индивидуальности вторичнаго нитросоединенія, при его возстановленіи тамъ, гдѣ это возможно, должна образоваться смѣсь стереоизомерныхъ аминовъ.

β-Камфенилонъ, $C_9H_{14}O$. Переходъ къ этому кетону

былъ неоднократно осуществленъ нами окисленіемъ воднаго раствора калійной соли нитрокамфенилана [1]). Въ зависимости отъ размѣровъ примѣси камфенилона, температура плавленія кетона нѣсколько колеблется. Такъ напр. дѣйствіемъ хамелеона при 0° на щелочный растворъ, оставшійся послѣ выдѣленія углекислотой вторичнаго нитросоед., получается кетонъ, который, будучи отогнанъ водянымъ паромъ и отжатъ на пористой тарелочкѣ, плавился 59°—61°. При 746 мм. онъ кипѣлъ очень постоянно при 196°,1—196°,5. Съ нѣсколько болѣе высокой температурой плавл. (63°—65°) получается кетонъ при окисленіи щелочнаго раствора чистаго β-нитрокамфенилана (темп. пл. 18°—20°).

Анализъ кетона:

Навѣска 0,1338 гр.: 0,3846 гр. CO_2, 0,1233 гр. H_2O.

$C_9H_{14}O$. Вычислено %: C — 78,18; H — 10,24.
Найдено „ „ — 78,39; „ — 10,31.

β-Изокамфенелонъ очень летучъ и обладаетъ слабымъ запахомъ, нѣсколько напоминающимъ запахъ камфоры, особенно при сильномъ вдыханіи. Онъ легко растворимъ во всѣхъ органическихъ растворителяхъ, а также замѣтно растворяется въ водѣ.

Семикарбазонъ этого кетона легко получается, если къ возможно крѣпкому раствору свободнаго семикарбазида прибавить растворъ кетона въ метиловомъ спиртѣ, нѣсколько капель уксусной кислоты и столько чистаго карбинола, чтобы получилась однородная среда. Семикарбазонъ выдѣляется въ видѣ крупинокъ; перекристаллизованный изъ метиловаго спирта онъ плавится 192°—193°. Въ метиловомъ спиртѣ растворяется довольно хорошо.

Анализъ семикарбазона:

I. Навѣска 0,1322 гр.: 0,3002 гр. CO_2, 0,1027 гр. H_2O.
II. „ 0,0593 гр.: 11,6 куб. сант. N (21°, 747 мм.).

$C_{10}H_{17}N_3O$. Вычислено % C — 61,48; H — 8,89; N — 21,53.
Найдено „ „ — 61,93; „ — 8,69; „ — 21,73.

Дѣйствіемъ на семикарбазонъ разбавленной сѣрной кислоты (1 : 2) β-изокамфенилонъ былъ полученъ обратно. Кетонъ плавился при прежней температурѣ, (63°—65°).

β-Изокамфенилонъ легко окисляется въ присутствіи щелочи 4%-ымъ хамелеономъ. На 1,4 гр. кетона взято 3,2 гр. $KMnO_4$, около 1 гр. KOH и 75 куб. сант. воды. Смѣсь нагрѣта до

---

[1]) Ср. Ж. Р. Х. О., **45**, 1420 *(1913)*.

60°—70°; при постоянномъ встряхиваніи приблизительно черезъ часъ реакція закончилась. Перекись марганца была отфильтрована, фильтратъ сгущенъ и подкисленъ сѣрной кислотой. Тотчасъ же почти въ теоретическихъ выходахъ выдѣлилась апофенхокамфарная кислота.

Всѣ эти данныя показываютъ, что выше описанный β-изокамфенилонъ представляетъ изъ себя вполнѣ индивидуальное соединеніе. Столь опредѣленнаго вывода нельзя, однако, сдѣлать относительно нитросоединенія, изъ котораго этотъ кетонъ былъ полученъ. Возможно, что β-нитрокамфениланъ, кромѣ опредѣленной стереоизомерной модификаціи этого нитросоед., содержитъ нѣкоторую примѣсь и другого стереоизомера.

Гораздо менѣе чистый кетонъ получается при раздѣленіи нейтральныхъ продуктовъ взаимодѣйствія камфенилана съ азотной кислотой. Тщательно отфракціонированный отъ примѣсей кетонъ этотъ кипѣлъ 196°—197° (давл. 733 мм.) и плавился уже при 44°. Очевидно онъ содержитъ значительную примѣсь камфенилона отличающагося, какъ извѣстно, большою стойкостью по отношенію къ окислителямъ.

Апофенхокамфарная (1,1-диметилциклопентан-2,4-дикарбоновая) кислота $C_9H_{14}O_4$. Кислота эта была получена нами также при сгущеніи на водяной банѣ кислотнаго слоя отъ нитрованія камфенилона. Перекристаллизованная изъ воды, она плавилась при 144,5°—145°.

Анализъ:

Навѣска 0,1414 гр.: 0,3016 гр. CO_2; 0,0965 гр. H_2O.

$C_9H_{14}O_4$. Вычислено %: C — 58,06; H — 7,52.
Найдено „ „ — 58,17; „ — 7,63.

Кислота была оттитрована растворомъ $\frac{1}{20}$ н. NaOH.

Титръ NaOH 0,001932. Навѣска 0,1232 гр.

$C_9H_{14}O_4$. Вычислено куб. сант. — 29,63.
Найдено „ „ — 29,75.

По своимъ свойствамъ апофенхокамфарная кислота очень напоминаетъ свой ближайшій низшій гомологъ, изокамфокамфарную кислоту [1]). Кислота не растворима въ петролейномъ эфирѣ, трудно растворима въ бензолѣ и хлороформѣ; хорошо растворяется въ простомъ эфирѣ и горячей водѣ. Растворимость ея въ холодной

[1]) См. предыдущую статью.

водѣ нѣсколько больше растворимости изокамфокамфарной кислоты: при 19° 100 куб. сан. насыщеннаго раствора содержатъ 0,72 гр. кислоты. При медленномъ испареніи воднаго раствора выпадаютъ кристаллы, по виду напоминающіе ромбоэдры. Предварительное измѣреніе, произведенное О. М. Лебедевой, заставляетъ отнести ихъ къ голоэдріи моноклинической системы. (λ^2, c, π).

Качественныя реакціи на растворимость въ водѣ различныхъ солей анофенхокамфарной кислоты были сдѣланы съ растворами ея натровой соли двухъ концентрацій: $^1/_{25}$ н.(0,4%) и $^4/_{10}$н.(4%).

Щелочныя и щелочноземельныя соли, а также соли магнія, марганца и окиси ртути нашей кислоты оказались легко растворимы въ водѣ.

Соли окиси желѣза и хрома, а также серебряныя и мѣдныя— трудно растворимыми.

Свинцовая соль замѣтно растворима, особенно въ горячей водѣ.

Цинковая соль, подобно цинковой соли изокамфокамфарной кислоты, оказалась и здѣсь наиболѣе характерной. На холоду даже въ 4%-омъ растворѣ натровой соли нашей кислоты сѣрнокислый цинкъ не даетъ никакого осадка. При нагрѣваніи же, даже при разведеніи въ 10 разъ, образуется мелкокристаллическій осадокъ, который по мѣрѣ остыванія смѣси постепенно переходитъ обратно въ растворъ.

Москва.
21 декабря 1914 г.

По поводу одной гипотезы о состояніи солей въ растворѣ.

(Къ статьѣ А. Я. Богородскаго).

А. Н. Саханова.

Нѣкоторыми изслѣдователями была высказана гипотеза, что извѣстныя уклоненія солей отъ законовъ Вантъ-Гоффа могутъ быть объяснены какъ слѣдствіе гидролиза солей подъ вліяніемъ воды. Такіе взгляды были развиваемы нѣкоторыми французскими химиками и въ самое послѣднее время на страницахъ этого журнала проф. Богородскимъ.

Тотъ варіантъ разсматриваемой гипотезы, который предлагаетъ проф. Богородскій, сводится къ слѣдующему. Подъ дѣй-

ствіемъ воды соль MR гидролизуется на основаніе въ соединеніи съ водою—$M(OH)_n \cdot (H_2O)_x$ и кислоту, также соединенную съ нѣкоторымъ количествомъ молекулъ воды,—$RH_n(HO)_y$. Часть такихъ комплексовъ соединяется между собою, такъ что устанавливается нѣкоторое химическое равновѣсіе между „диссоціированными“ и „недиссоціированными“ молекулами. Такъ какъ при такомъ процессѣ одна молекула гидролизующейся соли даетъ двѣ молекулы, то очевидно, что осмотическое давленіе, депрессія и т. д. такихъ растворовъ будутъ больше, чѣмъ можно было бы ожидать, принимая при вычисленіяхъ молекулы соли недиссоціированными.

Такимъ образомъ, разсматриваемый взглядъ на состояніе солей въ растворѣ является принципіально другимъ, чѣмъ тотъ, который даетъ современная теорія іоновъ, и было бы нелишнимъ подвергнуть испытанію, насколько эта гипотеза находится въ соотвѣтствіи съ тѣми фактами, объяснить которые она была призвана.

Поэтому я оставлю въ сторонѣ вопросъ о томъ, что гипотеза эта ничего не даетъ ни электрохиміи, какъ водныхъ, такъ и неводныхъ растворовъ, ни химіи расплавленныхъ и кристаллическихъ солей, ни теоріи металлической проводимости, ни теоріи іонизированныхъ газовъ, хотя всякая новая гипотеза, конечно, должна охватывать никакъ не меньшій кругъ явленій, чѣмъ тотъ, который уже вошелъ въ рамки существующей теоріи.

Итакъ, я ограничусь только тѣми явленіями, которыя связаны съ коэффиціентомъ i Вантъ-Гоффа, т. е. съ отклоненіями отъ законовъ, управляющихъ растворами.

И въ этой области разсматриваемая гипотеза съ первыхъ же шаговъ наталкивается на непреодолимыя противорѣчія съ опытомъ.

Если вода при раствореніи солей дѣйствуетъ гидролизующимъ образомъ, то естественно слѣдуетъ ожидать, что соли сильныхъ кислотъ и сильныхъ основаній будутъ разложены въ меньшей степени, чѣмъ соли сильныхъ кислотъ и слабыхъ основаній (или слабыхъ кислотъ и сильныхъ основаній) и еще въ меньшей, чѣмъ соли, у которыхъ какъ основаніе, такъ и кислота слабы. Поэтому съ точки зрѣнія разсматриваемой гипотезы коэффиціентъ i долженъ быть наибольшимъ у солей слабыхъ основаній и слабыхъ кислотъ и наименьшимъ у солей, образованныхъ сильными основаніями и сильными кислотами. Можно не прибавлять, что этотъ выводъ находится въ полномъ противорѣчіи съ опытомъ.

Дальше названная гипотеза послѣдовательно приводитъ къ

выводу, что отклоненія отъ законовъ Вантъ-Гоффа должны наблюдаться только у солей, что основанія и кислоты, какъ вещества, неспособныя быть гидролизованными, должны имѣть коэффиціентъ i равнымъ единицѣ. Но такъ какъ въ этомъ отношеніи кислоты и щелочи ничѣмъ не отличаются отъ солей, то послѣдователи разсматриваемой гипотезы должны ввести новыя произвольныя допущенія.

Именно Розенштиль допускаетъ, что кислоты и щелочи могутъ также быть гидролизованными, какъ и соли, — допущеніе, очевидно сдѣланное совершенно ad hoc. Другіе, къ числу которыхъ, повидимому, относится и проф. Богородскій, предполагаютъ, что кислоты и щелочи производятъ разложеніе полимеризованныхъ частицъ воды на простыя, которыя и производятъ увеличеніе осмотическаго давленія, депрессіи и т. д. [1]). Предположеніе это, очевидно, также сдѣлано ad hoc и тѣмъ болѣе странно, что, допустивъ его, слѣдуетъ также допустить деполимеризацію воды и подъ вліяніемъ растворенныхъ солей. Относительно этого послѣдняго вопроса мы находимъ въ статьѣ проф. Богородскаго только слѣдующія строки: „при растворенiи солей свободныхъ деполимеризованныхъ частицъ воды можетъ и не быть“. (?)

Основываясь на нѣкоторыхъ допущеніяхъ, проф. Богородскій дѣлаетъ попытку вычислять коэффиціенты i на основаніи термохимическихъ данныхъ. Именно, по проф. Богородскому, степень диссоціаціи, т. е. степень разложенныхъ гидролитическихъ молекулъ — α

$$\alpha = \frac{Q-q}{Q}$$

гдѣ Q есть теплота образованія, q — теплота нейтрализаціи соли. Отсюда, конечно, легко вычислить коэффиціенты i, которые, напр., для бинарныхъ электролитовъ равны $i + 1$.

На стр. 1732 мы находимъ сопоставленіе коэффиціентовъ i, вычисленныхъ по способу проф. Богородскаго и полученныхъ кріоскопически. Согласіе между тѣми и другими, какъ находитъ проф. Богородскій, весьма хорошее, и отсюда выводъ, что изложенная выше гипотеза подтверждается экспериментально.

Не входя въ оцѣнку правильности написаннаго выше соотно-

---

[1]) Слѣдуетъ отмѣтить, однако, что вопросъ о вліяніи деполимеризаціи воды на температуру замерзанія разрѣшается не такъ просто, какъ кажется съ перваго взгляда. Ср. Hoenen. Zeit. phys. Chem., **82**, 695 *(1913)*; **83**, 513 *(1913)*; Bray. Ibid., **80**, 251 — 378 *(1912)*; Sackur. Ibid., **80**, 254 — 380 *(1912)*.

шенія, нетрудно показать, что согласіе опыта (кріоскопіи) и гипотезы чисто фиктивное.

Прежде всего въ таблицѣ коэффиціенты i даны безъ указанія тѣхъ разведеній, къ которымъ они относятся, а вѣдь извѣстно, насколько сильно эти коэффиціенты измѣняются въ зависимости отъ разведенія. Поэтому значенія коффиціентовъ i въ таблицѣ проф. Богородскаго носятъ случайный характеръ.

Правда, въ началѣ статьи проф. Богородскій ссылается на кріоскопическія изслѣдованія Хрущева и Понсо, а по даннымъ перваго изъ этихъ авторовъ коэффиціенты i для хлористыхъ калія и натрія отъ разведенія не зависятъ. И очень странно то обстоятельство, что авторъ сослался на весьма сомнительныя данныя именно только двухъ этихъ изслѣдователей, находящіяся въ полномъ противорѣчіи (особенно это касается данныхъ Хрущова, въ меньшей степени Понсо) съ данными цѣлаго ряда другихъ изслѣдователей, а именно: Вильдермана [1]), Лоомиса [2]), Рауля [3]), Абегга [4]), Хаусрата [5]), Бильца [6]), Ричардса [7]), Уокера и Робертсона [8]), Уашберна [9]), Джонса и его школы [10]) [11]).

Однако, даже ограничиваясь вмѣстѣ съ проф. Богородскимъ данными Хрущова и Понсо, все-таки, какъ общее правило (за исключеніемъ NaCl и KCl по Хрущову) мы имѣемъ значительную зависимость коэффиціентовъ i отъ разведенія, такъ что, повторяю, данныя для этихъ коэффиціентовъ въ таблицѣ проф. Богородскаго болѣе или менѣе случайны. Поэтому, если можно говорить о согласіи этихъ данныхъ съ вычисленными термохимически, то

---

[1]) Zeit. phys. Chem., **19**, 233 *(1896)*.

[2]) Wied. Ann., **57**, 495 *(1896)*.

[3]) Zeit. phys. Chem., **27**, 617 *(1898)*.

[4]) Zeit. phys. Chem., **20**, 207 *(1896)*.

[5]) Drud. Ann., **9**, 522 *(1902)*.

[6]) Zeit. phys. Chem., **40**, 185 *(1902)*.

[7]) Zeit. phys. Chem., **44**, 563 *(1903)*.

[8]) Proc. Soc. Edinb., **24** (4), 363 *(1902)*.

[9]) Journ. Amer. hem. Soc., **33**, 1686 *(1911)*.

[10]) Hydrates in Aqueous Solutions. Washington. *1907*.

[11]) Насколько сомнительны данныя Хрущова показываетъ хотя бы слѣдующее. Коэффиціентъ i, по даннымъ Хрущова, для KCl и NaCl не зависитъ отъ разведенія, для KBr съ разведеніемъ уменьшается и для K_2SO_4 быстро увеличивается. Случайность полученныхъ результатовъ не подлежитъ никакому сомнѣнію тѣмъ болѣе, что данныя всѣхъ другихъ изслѣдователей вполнѣ согласны между собою, по крайней мѣрѣ относительно направленія измѣненій i съ разведеніемъ.

только въ томъ смыслѣ, что порядокъ тѣхъ и другихъ величинъ для многихъ солей одинъ и тотъ же. Теперь я покажу, что такое совпаденіе совершенно случайно и имѣетъ мѣсто только въ нѣкоторыхъ частныхъ случаяхъ.

Согласно проф. Богородскому мы имѣемъ:

$$i = \frac{Q-q}{Q} + 1$$

Если принять во вниманіе: 1) что теплоты образованія, напр., хлористыхъ щелочныхъ металловъ въ водномъ растворѣ близки между собою (для KCl — 1012 *K*, NaCl — 964 и LiCl — 1022), 2) что теплоты нейтрализаціи много меньше, чѣмъ теплоты образованія (для щелочей и HCl—137 *K*), то слѣдуетъ ожидать при этомъ второмъ условіи, что значенія i, вычисленныя по выше написанной формулѣ будутъ мало отличаться отъ 2, какъ и было вычислено проф. Богородскимъ (1,86 для KCl, NaCl, LiCl). Но къ такому же результату мы придемъ и въ томъ случаѣ, если произвольно предположимъ, что, напр., теплота нейтрализаціи равна не 137 *K*, а 68 или 274, т. е. вдвое меньше или вдвое больше. Въ первомъ предположеніи мы найдемъ „термохимически" коэффиціенты i для этихъ трехъ солей равными 1,93, а во второмъ — 1,71. Такимъ образомъ и при этихъ предположеніяхъ получается также фиктивное согласіе опыта и гипотезы, такъ какъ коэффиціентъ i для бинарныхъ сильно диссоціированныхъ солей равны 1,75 — 1,95 при среднихъ разведеніяхъ въ зависимости отъ степени послѣдняго.

Съ точки зрѣнія равенства проф. Богородскаго слѣдуетъ ожидать, что наиболѣе экзотермическія соли щелочныхъ металловъ должны обладать и наибольшимъ значеніемъ коэффиціента i, т. е. что, напр., i для $\frac{1}{2} K_2SO_4 > KCl > KBr > KJ$ и т. д. (ср табл.). Опытъ, какъ въ водныхъ, такъ и въ неводныхъ растворахъ, неизмѣнно показываетъ обратное.

Однако, если для солей щелочныхъ (и щелочноземельныхъ) металловъ наблюдается по указанной причинѣ случайное совпаденіе порядка этихъ величинъ, то для большей части другихъ солей кріоскопическія значенія коэффиціентовъ i даже по своему порядку будутъ сильно отличаться отъ „термохимическихъ". Легко понять, что такое расхожденіе будетъ: 1) когда теплоты образованія сравнительно велики и коэффиціенты i (кріоскопическіе и по эл-сти) сравнительно малы и 2) когда теплоты обра-

зованія малы и степени диссоціаціи значительны. Въ качествѣ примѣровъ первой категоріи возьмемъ $MgSO_4$, $ZnSO_4$, $NiSO_4$ и $HgCl_2$ и какъ примѣръ другой категоріи — NaSCN:

Соль.	Коэфф. *i* кріоскоп. или по эл-сти.	Термохимически по проф. Богородскому.
$MgSO_4$	1,5 — 1,3 [1] [2])	1,90
$ZnSO_4$	1,5 — 1,3	1,91
$NiSO_4$	1,5 — 1,3	1,90
$HgCl_2$	1,0	1,62
NaSCN	1,95 — 1,80	1,65

Другими словами для такихъ солей, какъ и слѣдуетъ ожидать, нѣтъ уже даже качественнаго случайнаго совпаденія опыта и гипотезы.

Такимъ образомъ, критическое разсмотрѣніе гипотезы „гидролитической диссоціаціи“ и въ частности того ея варіанта, который былъ сдѣланъ проф. Богородскимъ, приводитъ къ заключенію, что эта гипотеза находится въ непримиримомъ противорѣчіи съ элементарными фактами.

Одесса.
Январь 1915 г.

Изъ физико-химической лабораторіи Рижскаго Политехническаго Иститута.

Періодъ индукціи и пассивность цинка.

М. Центнершвера и Юл. Друккера.

1. Химическая индукція.

Бунзенъ и Роско слѣдующимъ образомъ описываютъ въ своемъ классическомъ произведеніи „Photochemische Untersuchungen“ явленіе индукціи [3]). Процессъ, вслѣдствіе котораго уменьшается сопротивленіе тѣла къ соединенію и вслѣдствіе котораго тѣло приводится въ состояніе большей способности къ соединенію,

---

[1]) Числа *i*, конечно, мѣняются въ зависимости отъ разведенія. Здѣсь значенія *i* даны для среднихъ разведеній.

[2]) Въ табл. проф. Богородскаго для $MgSO_4$, по очевидному недоразумѣнію, кріоскопически измѣренный коэффиціентъ *i* приравненъ двумъ.

[3]) Bunsen u. Roscoe. Pogg. Ann., **100**, 481 *(1857)*.

мы будемъ называть „химической индукціей“. Эту индукцію мы будемъ обозначать „фотохимической“, „термохимической“, „электрохимической“, „идіохимической“, смотря потому свѣтъ ли, теплота ли, электричество ли, или одно химическое вліяніе играли роль при устраненіи этого сопротивленія“. При раствореніи металловъ индукція выражается въ томъ, что блестящій отполированный металлъ въ началѣ вовсе не подвергается дѣйствію кислоты. Черезъ нѣкоторое время начинается выдѣленіе газа, и тогда скорость растворенія возрастаетъ, достигая извѣстнаго максимума, послѣ чего она вновь падаетъ по мѣрѣ уменьшенія концентраціи кислоты [1]). Собственно говоря, слѣдовало бы поэтому различать два періода индукціи: первый, который продолжается до начала выдѣленія водорода [2]), и второй, продолжительность котораго простирается до наступленія максимума скорости реакціи [3]). Первый періодъ какъ будто носитъ случайный характеръ, въ то время какъ второй болѣе поддается систематическому изслѣдованію.

Для „объясненія“ индукціи при раствореніи металловъ до сихъ поръ выставлена только теорія мѣстныхъ токовъ [4]). Согласно этому взгляду процессъ растворенія какого-нибудь металла происходитъ потому, что между частичками этого металла и частичками другого металла, находящагося въ видѣ примѣси, образуются гальваническіе мѣстные токи, сила которыхъ пропорціональна скорости растворенія. Сначала число частичекъ „примѣси“ очень незначительно; по мѣрѣ же продолженія процесса растворенія обнажаются все большія количества этихъ частичекъ. Этимъ объясняется возрастаніе скорости реакціи во время индукціоннаго періода.

Въ противорѣчіи съ этой теоріей находится, однако, тотъ фактъ, что при раствореніи сплавовъ также наблюдается индукція, хотя въ сплавахъ уже съ самаго начала имѣются условія для образованія мѣстныхъ элементовъ.

Это явленіе равно какъ и другія характерныя особенности процесса растворенія металловъ, указываютъ на то, что индукція

---

[1]) Guldberg u. Waage. Untersuchungen über die chemischen Afinitäten, deutsch von R. Abegg; Ostwalds Klassiker. No. **104**, Leipzig. *1899.* S. 47.

[2]) Spring u. v. Aubel, Zeit. phys. Chem., **1**, 468 *(1887)*.

[3]) Ericson-Aurén, Zeit. anorg. Chem., **27**, 221 *(1901)*; М. Тарле, диссертація, Лейпцигъ, *1912*, стр. 23.

[4]) De la Rive, Annal. Chim. Phys., **43**, 425 *(1830)*.

въ этомъ случаѣ обусловливается состояніемъ поверхности, которымъ опредѣляется также и электрическое напряженіе металловъ.

Поэтому мы предположили,—не отбрасывая при этомъ совершенно теорію мѣстныхъ токовъ, — что металлъ въ первой стадіи растворенія находится въ пассивномъ состояніи. Въ теченіи процесса растворенія металлъ активируется. Максимумъ активности достигается тогда, когда металлъ растворяется съ наибольшей скоростью. Этотъ взглядъ былъ недавно изложенъ въ Zeitschrift f. physik. Chemie въ болѣе подробной работѣ [1]).

2. Вліяніе состоянія поверхности.

Вліяніе состоянія поверхности на длительность индукціоннаго періода было изслѣдовано уже раньше [2]). Опыты, здѣсь изложенные, имѣютъ цѣлью доставить дальнѣйшій матеріалъ въ этомъ вопросѣ и доказать раньше добытыя положенія независимымъ путемъ.

Для опытовъ употреблялся цинкъ I. Кальбаума („für forensische Zwecke zur Analyse"). Цинкъ этотъ расплавлялся въ шамоттовомъ тиглѣ и выливался въ желѣзную призматическую форму. Полученная цинковая пластинка, толщиною въ 5 мм., нагрѣвалась до 180° и въ нагрѣтомъ состояніи подвергалась прокаткѣ до достиженія 1,8 мм. толщины. Изъ этой пластинки вырѣзывались кружки, которые употреблялись для изслѣдованія. Они помѣщались въ сосудъ, представленный на рис. 1, гдѣ и подвергались дѣйствію кислотъ. Выдѣляющійся газъ собирался въ эвдіометрѣ, въ которомъ отсчетъ могъ производиться съ точностью до 0,5 куб. сант.

Эта постановка опыта выгодна своимъ большимъ удобствомъ работы. Однако, измѣренія, которыя здѣсь достигаются, не могутъ

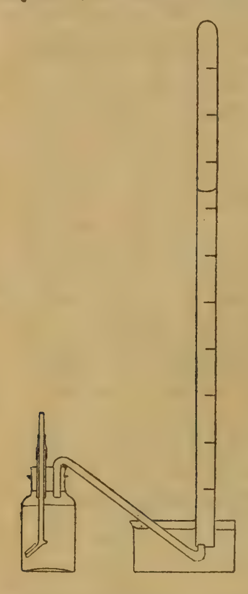
---

[1]) Центнершверъ и Заксъ, Zeit. phys. Chem., **87**, 752 *(1914)*. Появившаяся во время печатанія этой работы статья W. Rathert (Zeit. phys. Chem., **86** 594 *(1914)*) приноситъ доказательство этому взгляду; авторъ говоритъ: „Потенціалъ не есть вѣрный признакъ состоянія металла, хотя онъ даетъ нѣкоторыя указанія для сужденія объ этомъ состояніи. Дѣйствительнымъ признакомъ я считаю способность металла къ растворенію и въ дальнѣйшемъ я только въ томъ случаѣ буду называть металлъ активнымъ, если онъ обладаетъ этой способностью.

[2]) Zeit. phys. Chem., **87**, 727 *(1914)*.

претендовать на „точность“ и служатъ для начальнаго оріентированія въ этой области.

Въ нашихъ опытахъ примѣнялась для растворенія металла $\frac{2}{1}$ н. соляная кислота въ количествѣ 75 куб. сант. для каждаго опыта. Эта соляная кислота приготовлялась нами изъ кислоты Кальбаума „für forensische Zwecke“ удѣльнаго вѣса 1,917.


Фиг. 1. Аппаратъ для приближеннаго опредѣленія скорости растворенія металловъ.

Въ слѣдующихъ таблицахъ 1 и 2 даны результаты ряда опытовъ, въ которыхъ цинковые кружки были предварительно подвергнуты механической или химической обработкѣ ихъ поверхности. Числа таблицы 1 показываютъ объемы, приведенные къ 0° и нормальному давленію Vo, выдѣлившаго водорода—во время t; таблица 2 позволяетъ сравнивать достигнутыя въ данное время при различныхъ опытахъ скорости растворенія $\frac{\Delta V'}{\Delta t}$; при чемъ подъ этой величиной понимается средняя скорость между двумя послѣдовательными измѣреніями, выражающаяся количествомъ куб. сант. водорода, выдѣлившагося въ 1 минуту и приходящагося на 1 квадр. сантим. металлич. поверхности. *D*-означаетъ діаметръ кружка (въ сант.).

Въ большинствѣ случаевъ производились для контроля два параллельныхъ опыта, изъ которыхъ здѣсь приводится, однако, только одинъ (изъ-за экономіи мѣста).

Была изслѣдована скорость растворенія пластинокъ, обработанныхъ предварительно различнымъ образомъ.

Пластинка I: была отполирована стальнымъ ножомъ на токарномъ станкѣ. О строеніи такимъ образомъ полученной поверхности можно сказать, что въ общемъ получалась она очень гладкой и блестящей, но съ нѣсколькими тонкими и сравнительно глубокими царапинками, произведенными ножемъ.

Пластинка II: была отполирована до полученія вполнѣ гладкой поверхности наждачной бумагой № 2

Пластинка III: была отполирована наждачной бумагой № 0

Пластинка IV: „ „ „ „ № 000

Пластинка V: кружокъ изъ опыта III-а былъ обработанъ свѣжей $\frac{2}{1}$ н. соляной кислотой.

Пластинка VI: взята пластинка, оставшаяся послѣ опыта IIIв; образовавшійся на ея поверхности губчатый осадокъ соскобленъ при помощи ножа; затѣмъ пластинка подвергнута дѣйствію свѣжей $\frac{2}{1}$ н. соляной кислоты.

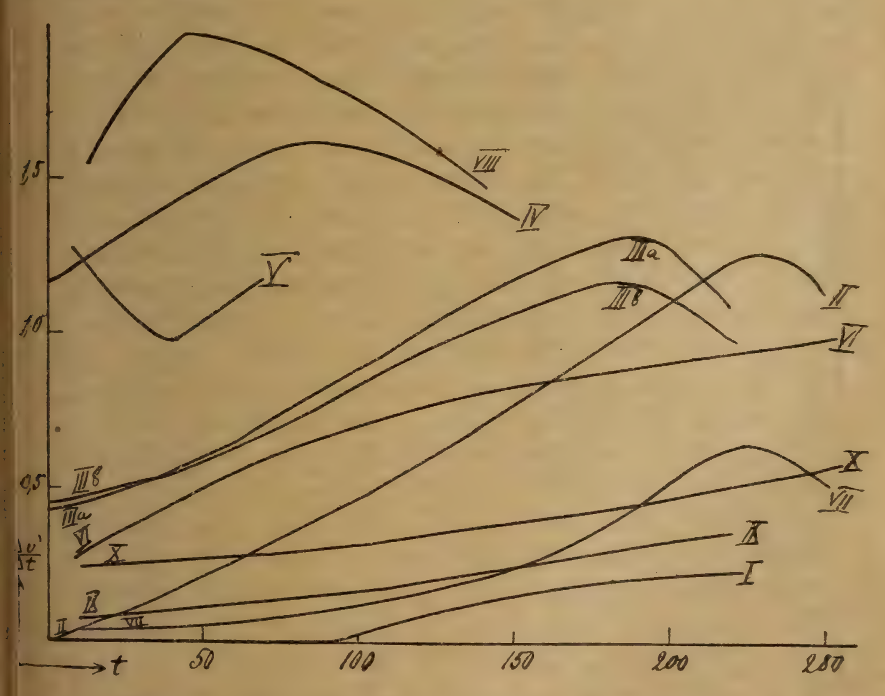
Пластинка VII: отполирована стальнымъ ножомъ (какъ пластинка I); для удаленія приставшаго слоя воздуха пластинка эта погружена была въ сосудъ съ водой и помѣщена на 15 минутъ въ пространство, изъ котораго воздухъ выкачивался при помощи насоса Геде, и затѣмъ во влажномъ видѣ перенесена въ сосудъ съ кислотой.

Пластинка VIII: отполирована наждачной бумагой № 0, затѣмъ въ продолженіи 24 часовъ обрабатывалась $\frac{10}{1}$ н. растворомъ ѣдкаго натра, причемъ на поверхности цинка появился губчатый осадокъ.

Пластинка IX: отполирована стальнымъ ножомъ и обрабатывалась въ продолженіи 48 час. 20 куб. сант.^{3} іоднаго раствора (составъ раствора: 40 гр. KJ + 2 гр. J + 2 куб. сант.^{3} $\frac{2}{1}$ н. H_2SO_4 + 400 куб. сант.^{3} H_2O).

Пластинка X: отполирована стальнымъ ножомъ, затѣмъ активирована 250 куб. сант.^{3} того же самаго іоднаго раствора до полнаго истощенія содержанія іода.

Всѣ опыты были произведены при комнатной температурѣ, т. е., между 18° и 20°.



Фиг. 2. Вліяніе состоянія поверхности на ходъ индукціи.
Римскія цифры относятся къ таблицѣ 2 (см. объясненія къ ней на стр. 442-443)

Таблица 1.

Вліяніе обработки поверхности на индукцію цинка.

Объемъ выдѣлившагося газа: V_0 въ куб. сант.

Время t.	I.	II.	IIIa.	IIIb.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
	$D = 1{,}255$	$D = 1{,}197$	$D = 1{,}193$	$D = 1{,}254$	$D = 1{,}168$	$D = 1{,}193$	$D = 1{,}254$	$D = 1{,}182$	$D = 1{,}239$	$D = 1{,}233$	$D = 1{,}064$
10	0	0,4	5,2	6,5	14,2	13,9	4,6	0,4	18,9	0,9	1,7
20	0	1,9	10,0	11,7	27,4	26,3	8,7	0,9	38,1	1,5	3,9
30	0	3,0	15,7	17,9	42,0	37,0	13,5	1,3	59,7	3,0	6,1
40	0	5,2	21,2	24,9	57,3	49,1	19,2	1,8	83,0	4,4	8,7
50	0	7,8	29,4	32,9	73,2	61,0	25,0	2,7	105,7	5,7	11,0
60	0	10,8	36,5	40,9	89,3	73,3	31,7	3,6	129,9	8,0	13,6
70	0	14,8	45,0	46,6	106,6	86,2	38,8	4,5	152,6	9,2	16,3
80	0	19,6	53,6	57,8	124,3	—	46,9	5,4	175,0	11,4	—
90	0,2	24,5	64,7	68,2	140,0	—	53,2	7,0	197,5	13,6	21,6
100	0,4	29,8	75,0	78,6	156,9	—	61,7	8,7	218,3	15,4	24,3
110	0,9	35,6	85,6	90,4	172,7	—	70,0	10,5	238,5	18,0	27,4
120	2,2	43,2	98,2	101,8	188,2	—	78,8	12,7	257,3	20,2	30,6
130	3,5	50,4	111,3	113,2	204,5	—	88,2	14,9	277,1	22,9	33,8
140	5,7	58,8	124,1	125,7	219,7	—	—	17,5	294,9	26,1	—
150	7,1	67,9	139,0	139,1	233,3	—	—	20,6	—	28,8	—
160	9,2	77,2	151,4	150,5	—	—	—	23,7	—	31,9	—
170	11,4	87,1	165,3	164,4	—	—	—	27,3	—	35,5	—
180	13,2	98,4	177,4	176,2	—	—	—	—	—	39,1	—
190	15,9	109,7	192,6	190,1	—	—	—	—	—	42,8	—
200	18,1	122,2	206,3	203,7	—	—	—	—	—	46,5	—
210	20,4	135,4	219,8	216,2	—	—	—	—	—	50,6	68,3
220	23,0	149,2	232,0	228,8	—	—	186,2	49,5	—	54,8	72,7
230	—	163,6	—	—	—	—	198,3	56,3	—	—	77,9
240	—	177,0	—	—	—	—	209,7	62,8	—	—	82,0
250	—	189,8	—	—	—	—	222,2	69,3	—	—	86,9

Таблица 2.

Вліяніе обработки поверхности на скорость растворенія цинка.

Скорость растворенія: $\frac{\Delta V^1}{\Delta t}$ въ $\frac{\text{куб. сант.}}{\text{мин.} \times \text{кв. сант.}}$

Время t.	I. $D = 1{,}255$.	II. $D = 1{,}197$.	IIIa. $D = 1{,}193$.	IIIб. $D = 1{,}254$.	IV. $D = 1{,}168$.	V. $D = 1{,}193$.	VI. $D = 1{,}254$.	VII. $D = 1{,}182$.	VIII. $D = 1{,}239$.	IX. $D = 1{,}233$.	X. $D = 1{,}064$.
10	0	0,04	0,46	0,53	1,33	1,24	0,35	0,04	1,57	0,07	0,19
20	0	0,13	0,43	0,42	1,23	1,11	0,35	0,05	1,59	0,07	0,24
30	0	0,10	0,51	0,50	1,36	0,96	0,39	0,04	1,79	0,12	0,25
40	0	0,19	0,49	0,58	1,43	1,08	0,46	0,05	1,93	0,12	0,29
50	0	0,23	0,73	0,64	1,48	1,07	0,47	0,08	1,89	0,11	0,26
60	0	0,36	0,64	0,57	1,50	1,10	0,54	0,08	2,01	0,19	0,29
70	0	0,27	0,76	0,69	1,61	1,16	0,58	0,08	1,88	0,10	0,30
80	0	0,43	0,77	0,73	1,65	—	0,65	0,08	1,86	0,18	—
90	0,01	0,44	0,99	0,86	1,46	—	0,51	0,15	1,86	0,18	0,30
100	0,02	0,47	0,92	0,82	1,58	—	0,67	0,15	1,72	0,15	0,30
110	0,04	0,51	0,95	0,96	1,48	—	0,67	0,16	1,67	0,22	0,35
120	0,10	0,68	1,13	0,92	1,45	—	0,71	0,19	1,56	0,18	0,36
130	0,11	0,64	1,17	0,92	1,51	—	0,76	0,20	1,64	0,23	0,36
140	0,18	0,74	1,15	1,02	1,43	—	—	0,24	1,47	0,27	—
150	0,10	0,81	1,33	1,08	1,27	—	—	0,28		0,22	—
160	0,18	0,82	1,03	0,92	—	—	—	0,28	—	0,26	—
170	0,18	0,88	1,32	1,13	—	—	—	0,33	—	0,30	—
180	0,15	1,00	1,08	0,95	—	—	—	—	—	0,30	—
190	0,22	1,00	1,36	1,12	—	—	—	—	—	0,31	—
200	0,18	1,11	1,22	1,10	—	—	—	—	—	0,31	—
210	0,19	1,17	1,21	1,01	—	—	—	—	—	0,34	0,46
220	0,21	1,23	1,09	1,02	—	—	0,88	0,40	—	0,35	0,52
230	—	1,28	—	—	—	—	0,98	0,62	—	—	0,58
240	—	1,19	—	—	—	—	0,92	0,59	—	—	0,47
250	—	1,14	—	—	—	—	1,03	0,50	—	—	0,55

Результаты вышеприведенныхъ опытовъ можно резюмировать слѣд. образомъ:

1. Металлическія поверхности, отшлифованныя стальнымъ ножомъ, показываютъ большую пассивность, чѣмъ отполированныя наждачной бумагой. Чѣмъ тоньше наждакъ, тѣмъ высшая степень активности достигается имъ: № 000 активируетъ сильнѣе, нежели № 0, а № 0 активируетъ сильнѣе, чѣмъ № 2. Отполированные наждакомъ кружки становятся вновь пассивными, если ихъ отполировать пастой для чистки металловъ, (напр. пастой „аморъ").

2. Продолжительной обработкой $\frac{2}{1}$ н. соляной кисл. можно достичь максимальной активности цинка: при погруженіи такимъ образомъ приготовленнаго кружка въ кислоту, сейчасъ же начинается реакція въ полной мѣрѣ, и никакого индукціоннаго періода нельзя замѣтить.

3. „Активный цинкъ" покрытъ слоемъ „губчатаго цинка"; этотъ слой получается только при тѣхъ реакціяхъ, при которыхъ происходитъ выдѣленіе водорода. Если удалить съ поверхности полученный при активированіи черноватый слой „губчатаго цинка", то цинкъ вновь показываетъ индукціонный періодъ, и проявляетъ даже большую пассивность, нежели цинкъ отполированный наждачной бумагой № 0.

4. Обработкой $\frac{10}{1}$ н. растворомъ ѣдкаго натра достигается полная активность цинка. Послѣ же обработки іоднымъ растворомъ цинкъ становится активнымъ, но проявляетъ все-таки ясно выраженный индукціонный періодъ. Въ согласіи съ этимъ находится наблюденіе, что въ первомъ случаѣ цинкъ покрытъ „губчатой массой" въ то время, какъ обработанный іоднымъ растворомъ цинкъ не показываетъ образованія губчатаго слоя: поверхность его только пориста и желтоватаго цвѣта.

5. Если передъ опытомъ удалить съ поверхности цинка приставшій воздушный слой (пластинка VII), то при вступленіи въ соприкосновеніе съ кислотой наступаетъ сейчасъ же реакція. Однако, собственный періодъ индукціи сокращается этимъ только незначительно. Изъ этого можно заключить, что индукція не обусловливается несовершеннымъ смачиваніемъ поверхности.

3. Вліяніе структуры на скорость растворенія.

Новѣйшими работами установлено несомнѣнное существованіе полиморфныхъ формъ цинка [1]). Пріобрѣтенныя свѣдѣнія позволяютъ считать вѣроятнымъ, что болѣе устойчивая при низкихъ температурахъ форма цинка растворяется быстрѣе, нежели метастабильная форма. Прокатка въ нагрѣтомъ состояніи, отлитыхъ пластинокъ, безъ сомнѣнія, способствуетъ переходу цинка въ болѣе устойчивую модификацію. Но при этомъ существенное вліяніе оказываетъ также деформація кристалловъ прокатанный цинкъ послѣ долгаго лежанія дѣлается болѣе пассивнымъ и растворяется въ кислотахъ гораздо менѣе равномѣрно, чѣмъ свѣже-прокатанный металлъ.

Чтобы испытать отношеніе метастабильной модификаціи, нами предприняты были слѣдующіе опыты, причемъ примѣненъ былъ прежній методъ.

Пластинка XI: цинковый кружокъ изъ того-же плава, что и пластинки I — X; поверхность отполирована стальнымъ ножомъ, затѣмъ кружокъ нагрѣтъ въ вакуумѣ до 400°.

Пластинка XII: поверхность отполирована наждачной бумагой № 000; затѣмъ нагрѣта въ вакуумѣ до 400°.

Пластинка XIII: поверхность отполирована стальнымъ ножомъ; нагрѣта въ вакуумѣ до 400°; затѣмъ вновь отполирована наждачной бумагой № 000.

Пластинка XIV: поверхность отполирована стальнымъ ножомъ и въ продолженіи 2 часовъ нагрѣвалась при температурѣ 360° въ струѣ водорода.

Пластинка XV: поверхность отполирована стальнымъ ножомъ; въ продолженіи 2 часовъ нагрѣвалась въ струѣ водорода при 360°, а затѣмъ отполирована наждачной бумагой № 000.

Опыты производились при комнатной температурѣ. Результаты даны въ таблицахъ 3 и 4.

Изъ данныхъ таблицъ мы заключаемъ: цинкъ въ высокой степени пассивируется отъ нагрѣванія въ пустомъ пространствѣ, равно какъ и въ струѣ водорода (въ продолженіи 2-хъ часовъ). Эта пассивность касается, вѣроятно, не только поверхностнаго слоя, но она простирается и вглубь металла, ибо при обработкѣ поверхности наждачной бумагой пассивность прекращается только отчасти, но не въ такой мѣрѣ, какъ при цинкѣ не нагрѣтомъ.

---

[1]) E. Cohen u. Heldermann. Zeit. phys. Chem., **87**, 426 *(1914)*.
Лащенко. Ж. Р. Х. О., **45**, 552 *(1913)*.
Тимофеевъ. Ж. Р. Х. О.

Таблица 3.

Взятіе структуры цинка на періодъ индукціи.

Объемъ выдѣлившагося водорода въ куб. сант.

Время t.	XI. $D = 1,184$.	XII. $D = 1,191$.	XIII. $D = 1,134$.	XIV. $D = 1,083$.	XV. $D = 1,208$.
10	0,4	3,1	4,8	0	2,6
20	0,9	5,3	8,7	0	4,4
30	—	7,9	13,6	0	6,6
40	—	11,4	18,4	0	9,3
50	—	14,5	24,2	0	11,9
60	—	18,5	30,1	0,2	14,6
70	1,3	22,5	36,9	0,4	17,8
80	—	26,6	43,7	0,7	20,9
90	—	32,0	52,0	0,9	24,9
100	1,8	37,4	60,3	1,1	28,6
110	—	42,9	69,2	1,3	32,2
120	2,2	49,3	79,1	1,3	36,7
130	2,6	57,0	91,1	1,8	40,8
140	—	—	—	2,1	45,4
150	—	—	—	2,1	51,8
160	—	—	—	2,6	55,7
170	—	—	—	3,0	60,8
180	4,8	—	161,8	3,5	66,4
190	5,3	68,0	175,0	3,9	72,1
200	6,1	79,1	189,0	—	—
210	6,6	91,2	202,9	—	—
220	7,4	103,6	217,8		—
230	7,9	117,0	232,5	—	—
240	8,8	128,2	247,2	—	—
250	9,7	141,4	260,7	—	—
260	10,5	154,9	190,4	—	—
270	11,8	169,2	204,8	—	—
280	13,2	184,3	218,0	—	—
290	—	—	—	—	—
300	15,8	211,4	—	—	—

Таблица 4.

Вліяніе структуры на скорость растворенія цинка.

Скорость растворенія $\frac{\text{куб. сант.}}{\text{мин.} \times \text{кв. сант.}}$

Время t.	XI. $D=1,184$.	XII. $D=1,191$.	XIII. $D=1,134$.	XIV. $D=1,083$.	XV. $D=1,208$.
10	0,04	0,28	0,47	0	0,23
20	0,05	0,20	0,39	0	0,16
30	—	0,23	0,48	0	0,19
40	—	0,31	0,47	0	0,24
50	—	0,28	0,58	0	0,23
60	—	0,36	0,58	0,02	0,23
70	0,04	0,36	0,67	0,03	0,28
80	—	0,37	0,67	0,03	0,27
90	—	0,48	0,82	0,02	0,35
100	0,05	0,49	0,82	0,02	0,32
110	—	0,49	0,88	0,02	0,31
120	0,04	0,57	0,98	0,00	0,39
130	0,04	0,68	1,18	0,05	0,36
140	—	—	—	0,03	0,40
150	—	—	—	0,00	0,44
160	—	—	—	0,05	0,45
170	—	—	—	0,03	0,44
180	0,04	—	1,40	0,05	0,49
190	0,05	0,99	1,31	0,04	0,49
200	0,07	1,00	1,39	—	—
210	0,05	1,05	1,38	—	—
220	0,07	1,15	1,48	—	—
230	0,04	1,20	1,45	—	—
240	0,08	1,01	1,45	—	—
250	0,08	1,18	1,34	—	—
260	0,07	1,21	1,52	—	—
270	0,12	1,28	1,42	—	—
280	0,13	1,35	1,31	—	—
290	—	—	—	—	—
300	0,12	1,33	—	—	—

Имѣется ли здѣсь также пониженіе максимальной скорости реакціи нельзя было, къ сожалѣнію, опредѣлить изъ-за кратковременности опыта.

4. Свойства окисленныхъ поверхностей.

Изъ предыдущаго слѣдуетъ, что молекулярный (не іонизированный) водородъ не въ состояніи активировать цинкъ. Этотъ фактъ противорѣчитъ представленію, по которому пассивность поверхностей происходитъ отъ ихъ окисленія. Для провѣрки этого факта мы произвели еще нѣсколько опытовъ съ цинковыми пластинками, поставленными предварительно въ условія, при которыхъ онѣ могли окисляться: онѣ были подвергнуты въ продолженіи 48 часовъ дѣйствію воздуха, однѣ при комнатной температурѣ, а другія при 150°. Однако, ни въ одномъ случаѣ не установлено, чтобы отъ дѣйствія кислорода воздуха пассивность цинка увеличилась. Полученныя числа помѣщены въ слѣдующихъ таблицахъ 5 и 6.

Пластинка XVI: поверхность отполирована наждачной бумагой № 0, потомъ выставлена на воздухъ на 48 часовъ.

Пластинка XVII: поверхность отполирована стальнымъ ножомъ, затѣмъ нагрѣвалось 48 часовъ въ струѣ воздуха при 150°.

Пластинка XVIII: поверхность отполирована наждачной бумагой № 000, потомъ нагрѣвалось 48 часовъ въ струѣ воздуха при 150°.

5. Вліяніе катализаторовъ на индукціонный періодъ.

Что присутствіе катализаторовъ вліяетъ на индукціонный періодъ цинка, содержащаго примѣси свинца, уже доказано въ обстоятельномъ изслѣдованіи Эриксона-Аурена [1]). Мы изслѣдовали въ этомъ направленіи только вліяніе сѣрнокислой закиси желѣза на химически чистый цинкъ и нашли, что эта соль сокращаетъ индукціонный періодъ и сильно увеличиваетъ максимальную скорость растворенія.

Цинковые кружки, какъ и прежніе, были прокатаны изъ того-же цинковаго матеріала и послѣ шлифовки на токарномъ станкѣ, отполированы наждачной бумагой № 000. Опытъ производился при 20°. Таблица 7-ая содержитъ результаты двухъ параллельныхъ опытовъ; примѣнявшійся растворъ содержалъ въ литрѣ 2 моля HCl + 2 моля $FeSO_4$. Для каждаго опыта бралось, какъ и для предыдущихъ опытовъ, по 75 куб. сант. раствора.

[1]) Ericson-Awrén. Zeit. anorg. Chem., 27, 243 *(1901)*.

Таблица 5.

Вліяніе окисленія поверхности цинка на его пассивность.

Объемъ выдѣлившагося водорода въ куб. сант.

Время t.	XVI. $D = 1{,}235$	XVII. $D = 1{,}151$	XVIII. $D = 1{,}126$	Время t.	XVI. $D = 1{,}235$	XVII. $D = 1{,}151$	XVIII. $D = 1{,}126$
10	9,1	0,4	6,5	140	163,1	13,0	84,0
20	17,2	0,9	11,3	150	178,7	14,4	91,8
30	26,0	1,3	16,6	160	193,6	15,7	98,8
40	35,3	2,2	21,9	170	208,3	17,4	105,9
50	44,7	3,1	27,2	180	221,0	18,7	112,6
60	55,1	3,9	32,6	190	235,7	20,5	120,2
70	67,5	4,8	38,9	200	—	21,8	128,0
80	79,4	6,1	44,9	210	—	23,6	135,2
90	92,8	7,0	51,1	220	—	25,4	142,5
100	106,8	8,3	57,0	230	—	27,1	149,6
110	120,6	9,5	64,0	240	—	28,9	156,4
120	133,7	10,4	70,4	250	—	30,7	163,4
130	148,4	11,7	77,0	260	—	33,0	170,5

Таблица 6.

Скорость растворенія въ $^2/_1$ н. HCl окисленныхъ цинковыхъ пластинокъ.

Скорость растворенія $\frac{\text{куб. сант.}}{\text{мин.} \times \text{кв. сант.}}$

10	0,759	0,04	0,65	140	1,36	0,12	0,70
20	0,68	0,05	0,48	150	1,30	0,13	0,78
30	0,73	0,04	0,57	160	1,25	0,12	0,70
40	0,78	0,08	0,50	170	1,23	0,16	0,71
50	0,79	0,09	0,53	180	1,06	0,12	0,67
60	0,87	0,08	0,61	190	1,23	0,16	0,76
70	1,03	0,09	0,55	200	—	0,13	0,77
80	0,99	0,12	0,59	210	—	0,17	0,73
90	1,12	0,09	0,64	220	—	0,17	0,69
100	1,17	0,12	0,60	230	—	0,16	0,74
110	1,15	0,11	0,70	240	—	0,17	0,70
120	1,09	0,09	0,65	250	—	0,17	0,71
130	1,10	0,12	0,66	260	—	0,22	0,75

Таблица 7.

Вліяніе катализаторовъ на скорость растворенія цинка.

Растворъ содержитъ 5,47 гр. HCl + 22,79 $FeSO_4$ въ 75 куб. сант. раствора.

Время. t.	Опытъ XIXa. $D = 1{,}159$ см. Обемъ газа V_0.	Опытъ XIXa. $D = 1{,}159$ см. Скорость растворенія $\frac{\Delta V^1}{\Delta t}$	Опытъ XIXб. $D = 1{,}139$ см. Обемъ газа V_0.	Опытъ XIXб. $D = 1{,}139$ см. Скорость растворенія $\frac{\Delta V^1}{\Delta t}$
10	14,3	1,35	15,2	1,49
20	30,1	1,49	32,8	1,73
30	57,4	2,39	57,6	2,43
40	82,2	2,35	88,0	2,98
50	113,7	2,98	119,9	3,13
60	142,7	2,75	149,6	2,91
70	170,4	2,62	177,9	2,79
80	199,2	2,73	206,7	2,83
90	223,4	2,29	230,9	2,37
100	248,3	2,36	256,3	2,50
110	271,9	2,24	278,9	2,22
120	295,6	2,24	298,0	1,88
130	314,5	1,80	308,8	1,06
140	323,5	0,85	—	—
150	327,7	0,40	—	—

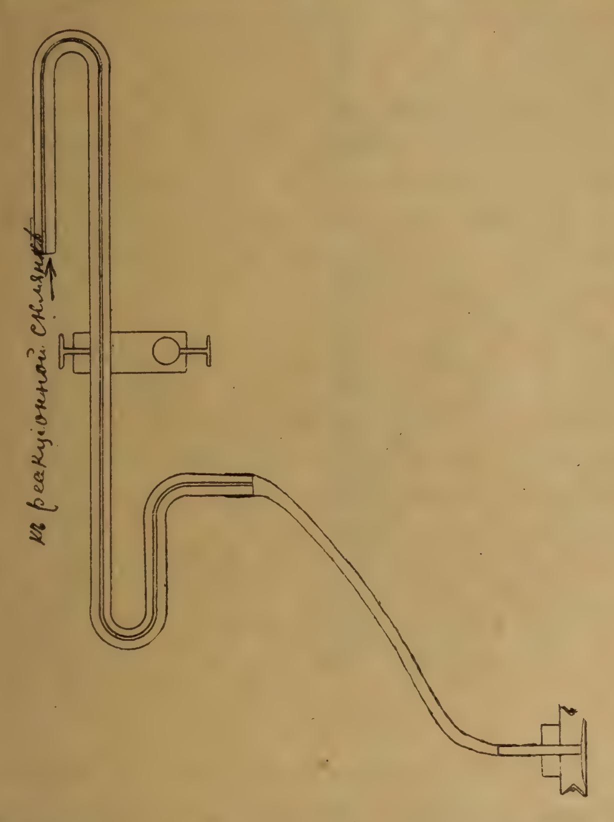
6. Примѣненіе хемографа для опредѣленія скорости растворенія металловъ.

При болѣе слабыхъ концентраціяхъ кислоты оказалось необходимымъ продолжать измѣренія скорости растворенія цѣлыми днями. Поэтому мы рѣшили прибѣгнуть къ автоматической записи количествъ выдѣляющагося газа. Для этой цѣли служилъ хемографъ, приборъ, которымъ пользовался Оствальдъ при своихъ изслѣдованіяхъ періодическихъ явленій, характеризующихъ раствореніе хрома въ кислотахъ [1]). Аппаратъ этотъ снабженный

[1]) W. Ostwald. Zeit. phys. Chem., **35**, 33 *(1900)*.

двумя пневматическими перьями, изготовленъ Фр. Келеромъ въ Лейпцигѣ.

Хемографъ, первоначально предназначенный для записи относительныхъ измѣненій давленія, показалъ при данномъ рядѣ опытовъ существенный недостатокъ: его барабанъ, предназначенный для передачи давленій, не вполнѣ герметично закрывалъ;



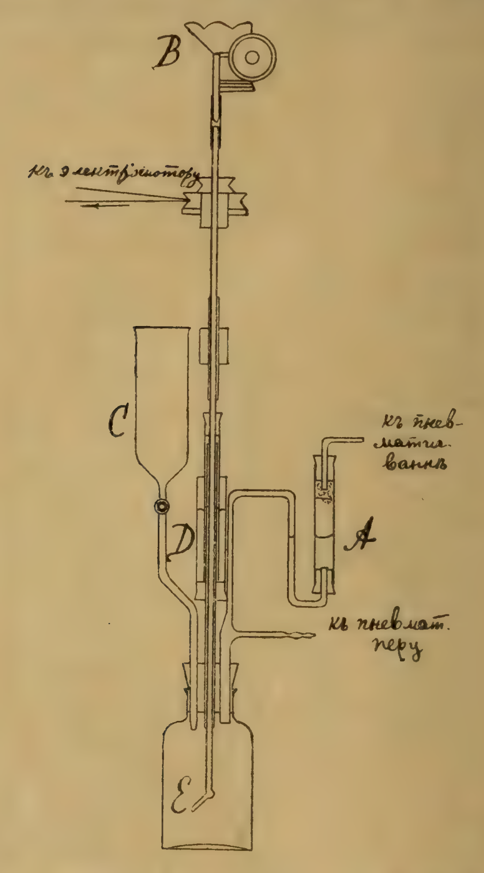
Фиг. 3. Примѣненіе хемографа Оствальда къ опредѣленію скорости растворенія металловъ.

вслѣдствіе этого, водородъ диффундировалъ черезъ каучуковую пластинку, изъ-за чего происходила потеря выдѣлившагося газа (до 10%). Для устраненія этой потери барабанъ былъ наполненъ водой и снабженъ приспособленіемъ изображеннымъ на рис. 3.

Но такъ какъ приложенное измѣненіе пневматическаго пера, примѣнялось только въ послѣднихъ опытахъ, то часть опытовъ нельзя считать точными: они даютъ только картину процесса

растворенія и могутъ служить для оріентировки въ ходѣ и въ продолжительности индукціоннаго періода.

Подвергавшіеся изслѣдованію цинковые кружки приклеивались воскомъ къ крылу стеклянной мѣшалки такимъ образомъ,



Фиг. 4. Реакціонная склянка для выдѣленія газа, служащая для измѣренія скорости растворенія металловъ въ хемографѣ:

A — гидравлическій затворъ для образованія газовыхъ пузырьковъ.
B — счетчикъ оборотовъ.
C — капельная воронка.
D — герметическій ртутный затворъ для мѣшалки.
E — металлическая пластинка.

чтобы дѣйствію кислоты подвергалась только одна поверхность, въ то время какъ остальныя поверхности были покрыты воскомъ. Сосудъ для растворенія снабжался воронкой съ краномъ для наполненія кислотой и опускался въ термостатъ, температура

котораго постоянно поддерживалась на уровнѣ 25° (рис. 4). Выдѣлившійся газъ пропускался сначала черезъ гидравлическій затворъ *A* и собирался въ пневматической ваннѣ въ измѣрительные цилиндры; каждый пузырекъ газа производилъ внезапное измѣненіе давленія на каучуковую пластинку и отмѣчался чертой на бумажной лентѣ.

Уровень воды въ пневматической ваннѣ, которая соединялась съ гидравлическимъ затворомъ, долженъ былъ удерживаться на постоянной высотѣ, ибо въ противномъ случаѣ величина газовыхъ пузырьковъ быстро мѣнялась. Кромѣ того величина газовыхъ пузырьковъ зависѣла еще отъ объема газа въ реакціонномъ сосудѣ и отъ діаметра трубокъ ведущихъ въ ванну. Ввиду этого, нужно было выбирать трубки опредѣленнаго діаметра. Наконецъ, оказалось также, что величина пузырьковъ зависѣла — хотя и въ незначительной степени — отъ объема газа, собравшагося въ градуированной трубкѣ, а именно: чѣмъ больше былъ объемъ собравшагося газа, тѣмъ меньше была величина пузырьковъ.

Для записи примѣнялись не Людвиговскія стеклянныя перья, а металлическія; запись производилась на телеграфной бумагѣ.

Описанныя бумажныя ленты автоматически наматывались на колесо, валъ котораго приводился во вращеніе посредствомъ шнура, и груза. Скорость, съ которой вращался часовой механизмъ была опредѣлена, причемъ измѣрена была длина ленты, проходящей въ извѣстные промежутки времени. Такъ какъ часовой механизмъ функціонировалъ довольно равномѣрно, то можно было безъ большой ошибки установить среднюю скорость его хода.

7. Калибрированіе хемографа посредствомъ реакціи магнія съ сѣрной кислотой.

Для калибрированія хемографа, т. е. для опредѣленія того количества газа, которое соотвѣтствуетъ одной отмѣткѣ пера, выбрали мы реакцію между магніемъ и сѣрной кислотой, потому что эта реакція происходитъ очень правильно, и ходъ ея довольно точно слѣдуетъ закону Богускаго: скорость выдѣленія водорода пропорціональна концентраціи кислоты.

Для калибрированія хемографа можно примѣнить два метода.

I. Собираютъ выдѣляющійся газъ въ пневматической ваннѣ и отмѣчаютъ время, соотвѣтствующее отмѣренному газовому объему.

Сравниваютъ затѣмъ непосредственно число послѣдовавшихъ въ данное время отмѣтокъ хемографа съ дѣйствительно измѣреннымъ объемомъ водорода.

II. Ведутъ реакцію продолжительное время и опредѣляютъ взвѣшиваніемъ количество растворившагося металла. Изъ этого вычисляютъ общее количество выдѣлившагося водорода и по формулѣ Богускаго вычисляютъ постоянную скорость:

$$K = \frac{11206 . 2; 303\ V}{F.\ t} \log^{10} \frac{11206 . CV}{11206\ C . V - V_0}$$

въ которой V—означаетъ объемъ кислоты въ куб. сант. F—поверхность металла (въ кв. сант.), t — время (въ мин.) C — концентрацію кислоты (въ грам. эквивалент. на куб. сант.) и Vo—объемъ водорода при 0° и 760 мм. давленія. Если K вычислено, то объемъ газа можно опредѣлить для любого времени. Для этой цѣли вычерчиваютъ въ координатной системѣ по соотвѣтствующимъ значеніемъ t и Vo—діаграмму и отчитываютъ объемы, нужные для калибрированія.

Таблица 8.

Раствореніе Mg въ $\frac{1}{8}$ н. H_2SO_4.

Время t.	Опытъ XXa.			Опытъ XXб.		
	V_0	n	φ	V_0	n	φ
20	16,7	63	0,26	14,9	66	0,23
40	33,4	126	0,26	29,0	138	0,20
60	49,4	176	0,32	40,5	191	0,22
80	61,8	227	0,24	51,2	241	0,21
100	75,0	277	0,26	60,9	291	0,19
120	86,7	331	0,22	69,9	335	0,20
140	97,4	379	0,22	77,9	378	0,19
160	108,1	426	0,23	84,1	415	0,17
180	117,2	466	0,23	90,2	451	0,17
	Среднее		0,25	Среднее		0,20

Таблица 8-ая содержитъ числа, полученныя при калибрированіи, причемъ примѣненъ первый методъ. t—означаетъ время, Vo—объемъ водорода выдѣлившагося въ данное время, n—число отмѣтокъ хемографа въ данное время и φ — объемъ газа, соотвѣтствующій одной отмѣткѣ.

8. Изслѣдованіе при помощи хемографа скорости растворенія цинка въ соляной и сѣрной кислотахъ различныхъ концентрацій.

Выражаемъ полученные результаты графически (сравн. фиг. 5—15). Ординаты обозначаютъ скорости растворенія цинка въ куб. сант. газа на кв. сант. поверхности въ минуту, абсциссы — время (въ минутахъ) отъ начала реакціи.

Объ обработкѣ пластинокъ можно сказать слѣдующее: Кальбаумовскій цинкъ I „für forensische Zwecke zur Analyse“ въ палочкахъ діаметра 0,5 сант. былъ расплавленъ въ шамотовомъ тиглѣ безъ трубы и вылитъ въ призматическую форму. Полученная пластинка, толщиною въ 4,96 мм. прокатывалась при 180° до толщины въ 1,85 мм. Изъ прокатаннаго цинка вырѣзывались диски, одна поверхность которыхъ сначала полировалась наждачной бумагой №№ 0,00 и 000, затѣмъ сукномъ и, наконецъ, чистилась пастой „Amor“, дабы получить возможно блестящую поверхность; потомъ свободная поверхность очищалась еще ватой съ бензоломъ.

Въ большинствѣ случаевъ производились два параллельныхъ опыта при возможно одинаковыхъ условіяхъ, что очень облегчалось тѣмъ, что хемографъ имѣлъ два пневматическихъ пера. Произведены были слѣдующіе опыты:

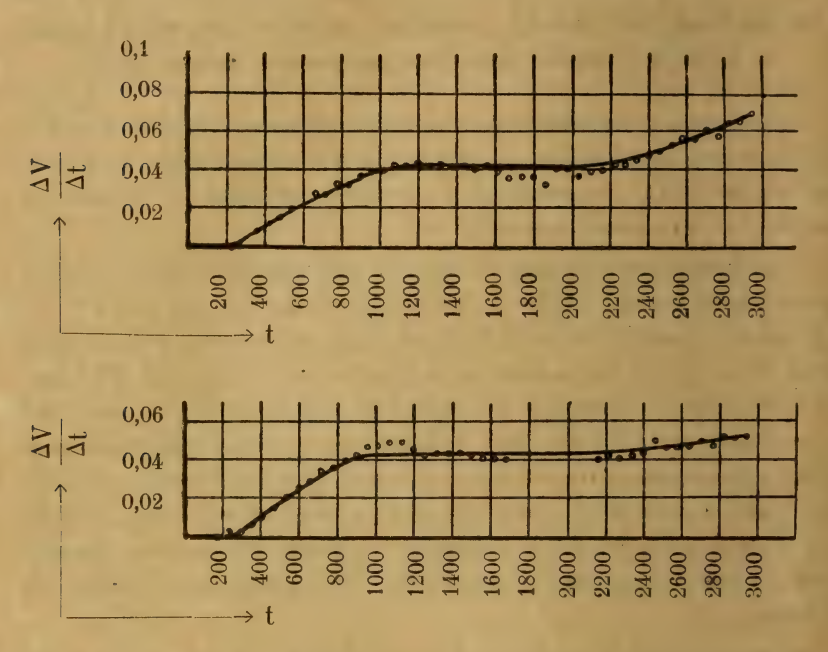
I. Раствореніе цинка въ $\frac{1}{2}$ н. соляной кислотѣ при 25° при перемѣшиваніи жидкости. Діаметръ пластинки = 1,58 сант. Объемъ жидкости — 250 куб. сант. Число оборотовъ въ минуту — 100 (фиг. 5 и 6).

II. Раствореніе цинка въ $\frac{1}{1}$ н. соляной кислотѣ при 25° при перемѣшиваніи. Объемъ жидкости—250 куб. сант. Число оборотовъ въ мин.—100. Діаметръ пластинки = 1,54 сант. (фиг. 7 и 8).

III. Раствореніе амальгамированнаго цинка въ $\frac{1}{1}$ н. соляной кислотѣ при 25° при перемѣшиваніи жидкости. Въ этихъ опытахъ въ продолженіи 48 часовъ не выдѣлилось ни слѣда водорода.

IV. Раствореніе цинка въ $\frac{2}{1}$ н. соляной кислотѣ при 25° при перемѣшиваніи жидкости. Діаметръ пластинки — 1,59 сант. Объемъ жидкости: 250 куб. сант. Число оборотовъ въ минуту — 100 (фиг. 9 и 10).

V. Раствореніе цинка въ $\frac{1}{1}$ н. сѣрной кислотѣ при 25° и при перемѣшиваніи; за 48 часовъ не выдѣлилось почти и слѣда газа.



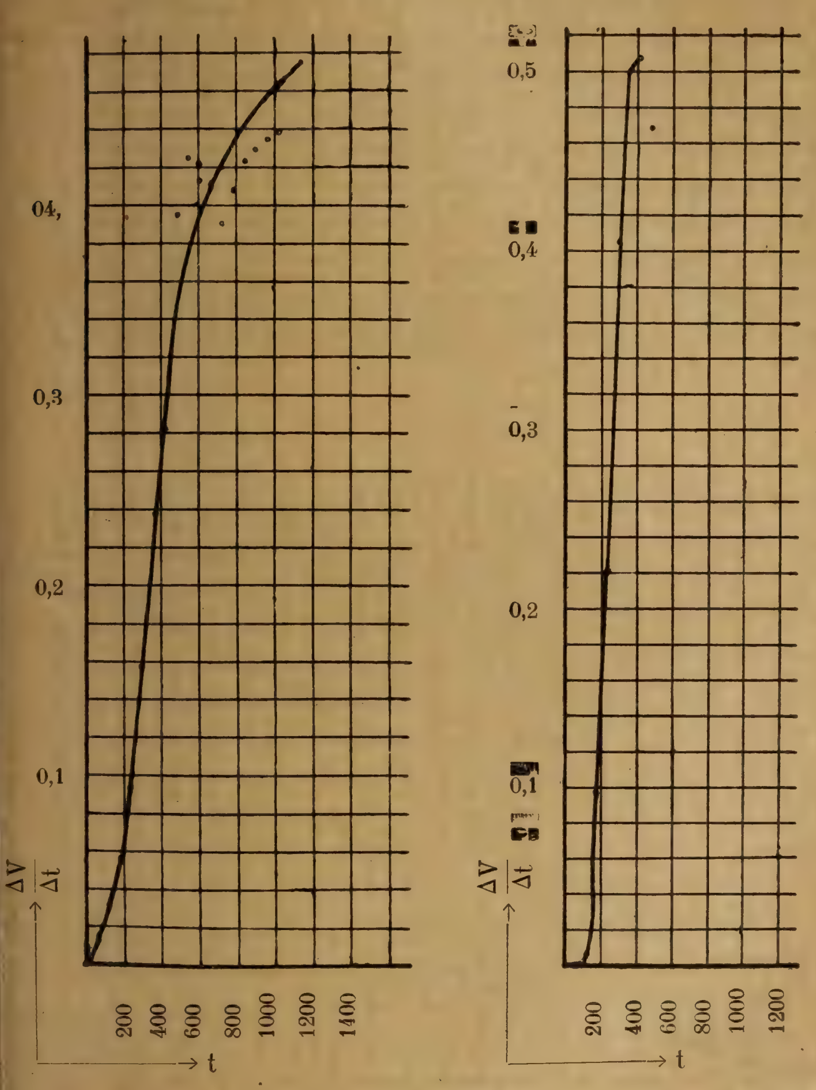
Фиг. 5 и 6. Скорость растворенія цинка въ $\frac{1}{2}$ норм. HCl при перемѣшиваніи раствора.

VI. Раствореніе цинка въ $\frac{2}{1}$ н. сѣрной кислотѣ при 25° при перемѣшиваніи жидкости. Діаметръ пластинки — 1,59 сант. Объемъ жидкости—250 куб. сант. Скорость вращенія—100 оборотовъ въ минуту (фиг. 11).

VII. Раствореніе цинка въ $\frac{2}{1}$ н. сѣрной кислотѣ при 25° безъ перемѣшиванія. Діаметръ пластинки — 1,59 сант. Объемъ жидкости — 50 куб. сант. (фиг. 12 и 13).

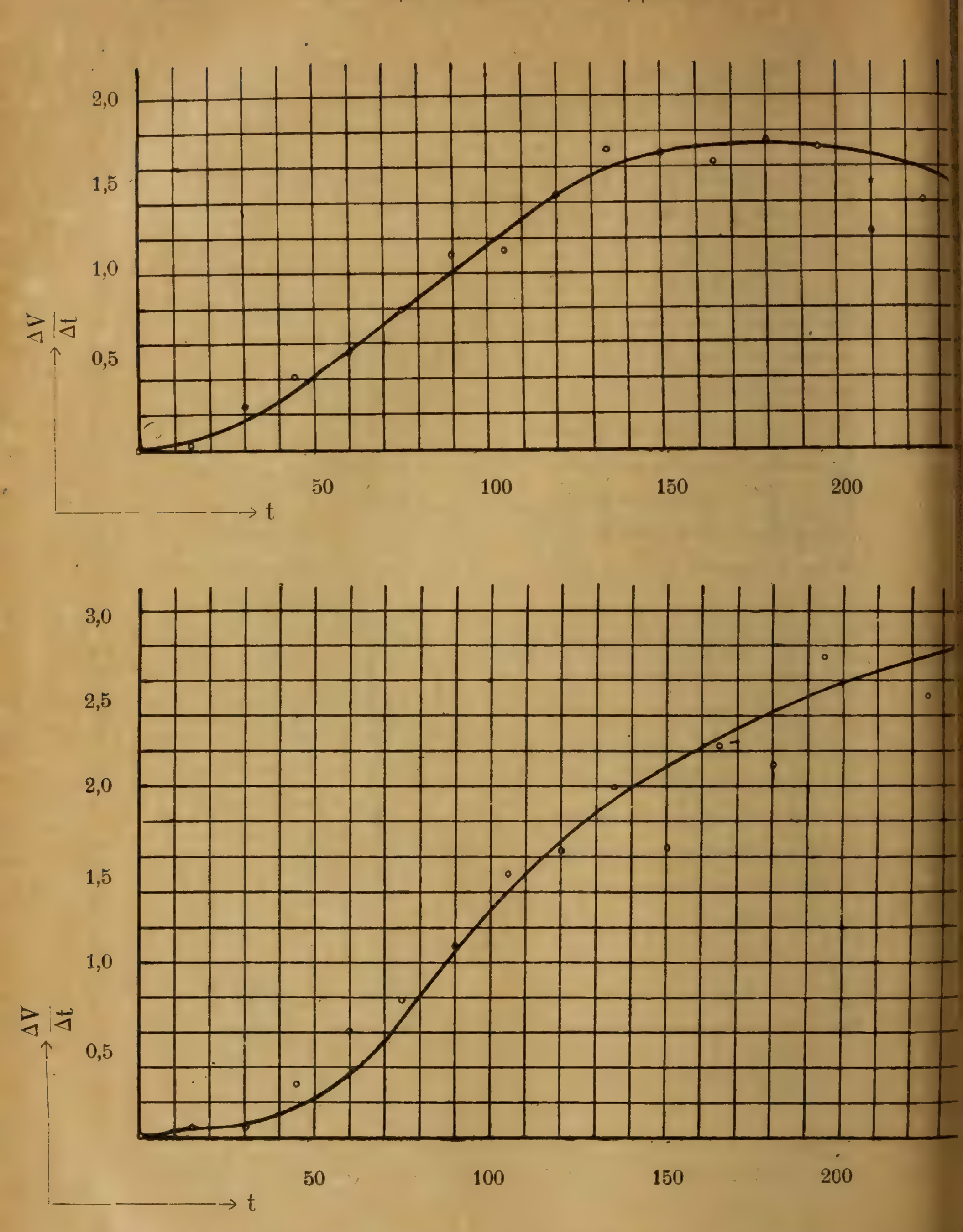
VIII. Раствореніе активированныхъ цинковыхъ пластинокъ въ $\frac{2}{1}$ н. сѣрной кислотѣ безъ перемѣшиванія. Для этихъ опытовъ цинковыя пластинки, употребленныя въ предыдущихъ опытахъ, погружались въ свѣжую сѣрную кислоту. Объемъ жидкости—250 куб. сант. (фиг. 14 и 15).

При сравненіи результатовъ, которые представлены нами на фиг. 5—15, получается слѣдующее. Продолжительность индук-

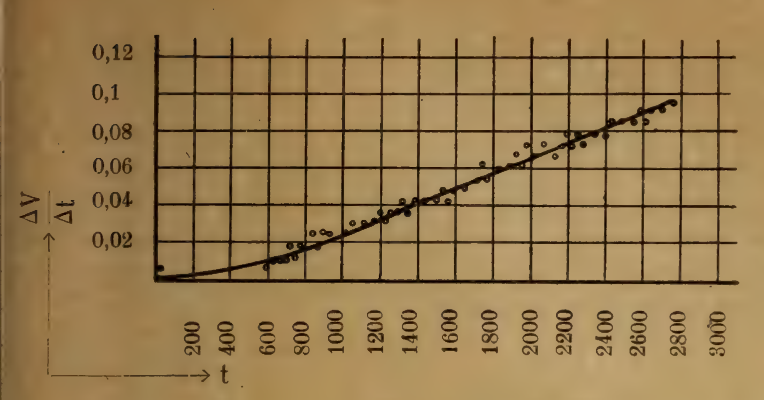


Фиг. 7 и 8. Скорость растворенія цинка въ $\frac{1}{1}$ норм. HCl при перемѣшиваніи раствора.

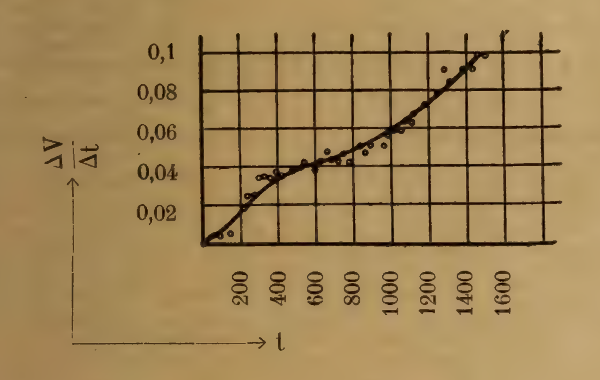
ціоннаго періода, также какъ и достигнутая въ концѣ максимальная скорость, зависятъ отъ природы и концентраціи примѣ-

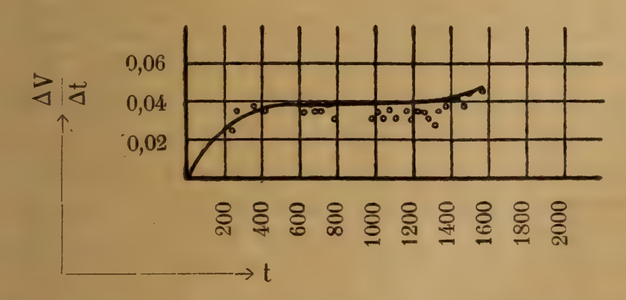


Фиг. 9 и 10. Скорость растворенія цинка въ $\frac{2}{1}$ норм. HCl. при перемѣшиваніи раствора.



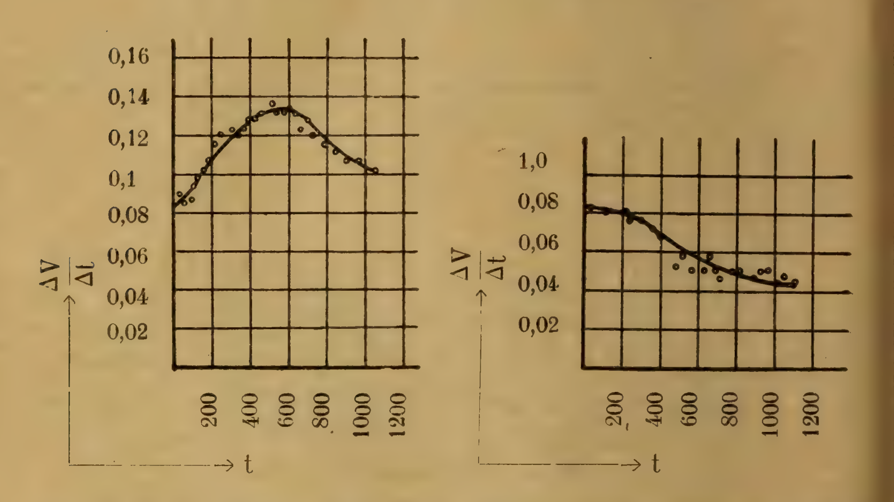
Фиг. 11. Скорость растворенія цинка въ $\frac{2}{1}$ норм. H_2SO_4 при перемѣшиваніи раствора.





Фиг. 12 и 13. Скорость растворенія цинка въ $\frac{2}{1}$ норм. H_2SO_4 безъ перемѣшиванія раствора.

нявшейся кислоты. Мы видимъ, что отполированная наждачной бумагой цинковая поверхность становится вновь пассивной отъ полировки пастой. Продолжительность индукціоннаго періода тѣмъ больше, чѣмъ кислота разведеннѣе. Но такъ какъ скорость реакціи — въ особенности въ разведенныхъ кислотахъ — возрастаетъ очень медленно, то продолжительность періода индукціи не поддается точному опредѣленію, ибо кривая скорости, приближаясь къ максимуму, имѣетъ очень большой радіусъ кривизны. При одинаковой степени диссоціаціи сѣрная кислота дѣйствуетъ значительно слабѣе, чѣмъ соляная.



Фиг. 14 и 15. Скорость растворенія активированнаго цинка въ свѣжей $\frac{2}{1}$ норм. H_2SO_4 безъ перемѣшиванія раствора.

Цинковыя пластинки, находящіяся въ покоѣ, растворяются медленнѣе, чѣмъ находящіяся въ движеніи.

Амальгамированный цинкъ оказывается необыкновенно пассивнымъ и не растворяется замѣтнымъ образомъ въ $^1/_1$ — норм. соляной кислотѣ. Это явленіе достойно замѣчанія, ибо на алюминій амальгамированіе производитъ обратное дѣйствіе: амальгамированный алюминій значительно быстрѣе растворяется въ разведенныхъ кислотахъ, чѣмъ неамальгамированный и разлагаетъ даже чистую воду. Мы не могли найти никакого объясненія для этого различія въ свойствахъ амальгамированныхъ цинка и алюминія.

9. Измѣреніе потенціаловъ активнаго и пассивнаго цинка.

Для провѣрки нашего взгляда было существенно интересно сравнить между собою электрическіе потенціалы активированнаго и обыкновеннаго (пассивнаго) цинка.

Мы активировали цинковую палочку, опустивъ ее на 2 минуты въ концентрированную соляную кислоту, затѣмъ тщательно обмыли ее водой и погрузили въ $\frac{1}{1}$ норм. соляную кислоту. Въ эту же кислоту была погружена свѣжая цинковая палочка, которая до опыта была обработана напильниками и вытерта ватой. Обѣ палочки были между собою соединены при посредствѣ милливольтметра, сопротивленіе котораго было рано 205 Ω. Черезъ растворъ токъ проходилъ въ направленіи отъ активнаго къ пассивному цинку и гальванометръ первоначально показывалъ отклоненіе въ 2,2 милливольтовъ. Затѣмъ напряженіе становилось все меньше и когда стрѣлка перешла черезъ нуль, т. е. токъ пошелъ въ противоположномъ направленіи, напряженіе постепенно увеличивалось, дойдя до 14 милливольтовъ, послѣ чего оно вновь становилось меньше.

Опытъ этотъ былъ много разъ повторенъ и всегда съ однимъ и тѣмъ же исходомъ: въ нѣкоторыхъ случаяхъ первоначальное отклоненіе гальванометра было нѣсколько больше, но съ другой стороны напряженіе въ противоположномъ направленіи доходило временами только до 3—4 милливольтовъ. Подобные же результаты мы получили, употребляя $\frac{1}{1}$ норм. сѣрную кислоту, какъ электролитъ. Въ этомъ случаѣ токъ мѣнялъ направленіе только спустя нѣсколько часовъ. Ниже мы даемъ нѣсколько измѣреній, полученныхъ нами при систематическомъ изслѣдованіи для элемента: Zn активный $\frac{1}{1}$ н. $ZnSO_4$ . . . . Zn. отполированный.

Время въ минутахъ.	Отчеты въ милливольтметрѣ.
2	11 вольт.
20	4,6 „
40	3 „
50	2,2 „
240	0,8 „

Эти опыты производились съ такими же пластинками, какія употреблялись для опредѣленія скорости растворенія (ср. выше).

Передъ опытомъ онѣ были припаяны къ мѣднымъ проволокамъ. Нижняя и боковыя стороны пластинокъ, также, какъ и мѣста припоя были тщательно покрыты воскомъ, а мѣдныя проволоки были пропущены черезъ толстостѣнные капилляры, такъ что въ соприкосновенiи съ электролитомъ оставалась только одна свободная грань.

Было замѣчено, что каждый разъ, когда электроды на одинъ моментъ приходили въ соприкосновенiе съ воздухомъ, отклоненiе милливольтметра возвращалось къ своей первоначальной величинѣ (11 — 12 милливольт.). Эти явленiя можно объяснить слѣдующимъ образомъ: замыканiемъ тока свѣжiй цинкъ сначала поляризуется катодно. Отъ притока частицъ водорода цинкъ активируется; поэтому электродвижущая сила элемента падаетъ. Когда же мы оба электрода приводимъ въ соприкосновенiе съ воздухомъ, то тонкiй слой водорода исчезаетъ съ полированной поверхности цинка, въ то время, какъ на разъѣденной (кислотой) поверхности остается большой избытокъ водорода. При погруженiи электродовъ упомянутыя явленiя повторяются. Для прямого доказательства связи между активнымъ состоянiемъ цинка и его потенцiаломъ, былъ предпринятъ слѣдующiй опытъ. Отполированная цинковая пластинка была погружена въ $\frac{1}{1}$ н. или въ $\frac{2}{1}$ н. соляную кислоту; во время выдѣленiя водорода на свободной поверхности измѣрялся потенцiалъ цинковой пластинки по отношенiю къ нормальному каломелевому электроду. Замѣчено было постоянное повышенiе потенцiала, въ особенности въ первой стадiи реакцiи, какъ это показываютъ слѣдующiя числа.

Полированный Zn ($\frac{1}{1}$ н. HCl . . . . . . $\frac{3,5}{1}$ н. KCl + HgCl/Hg.

Время въ минутахъ.	Потенцiалъ цинка.
3	0,508 вольт.
6	0,521 „
9	0.529 „
12	0,527 „
15	0,531 „
30	0,541 „
60	0,547 „
120	0,545 „

полированный Zn ($\frac{2}{1}$ н. HCl . . . . $\frac{3,5}{1}$ н. KCl . . . $\frac{1}{1}$ н. KCl + + HgCl/Hg.

Время въ минутахъ.	Потенціалъ цинка.
1	0,521 вольт.
5	0,544 „
10	0,539 „
20	0,545 „
40	0,540 „
60	0,538 „
80	0,546 „
120	0,531 „

Измѣренія были произведены по компенсаціонному методу. Какъ промежуточный электролитъ, былъ по указанію Лютера [1]) включенъ 3,5 нормальный растворъ хлористаго калія.

При вычисленіи потенціала цинка былъ принятъ за основаніе потенціалъ нормальнаго электрода; 0,560 в. Изъ приведенныхъ чиселъ слѣдуетъ, что потенціалъ отполированныхъ цинковыхъ пластинокъ при ихъ раствореніи возрастаетъ. Приращеніе не велико. Оно равняется только 0,02 вольта и повидимому въ короткое время достигаетъ предѣла. Во всякомъ случаѣ этими опытами доказано, что пассивный цинкъ благороднѣе активнаго.

10. Возможно-ли катодной поляризаціей перевести цинкъ въ активное состояніе?

Въ цѣпи доказательствъ въ пользу аналогіи между пассивностью желѣза (и другихъ металловъ) и явленіями, замѣченными при раствореніи цинка, недостаетъ одного звена: этимъ звеномъ является вліяніе электрической поляризаціи на состояніе цинка. Слѣдующій опытъ заполняетъ и этотъ пробѣлъ.

Дискъ изъ чистаго цинка, діаметромъ въ 1,99 см. былъ припаянъ къ мѣдной проволокѣ, пропущенной черезъ U-образно-изогнутую капиллярную трубку (см. фиг. 16).

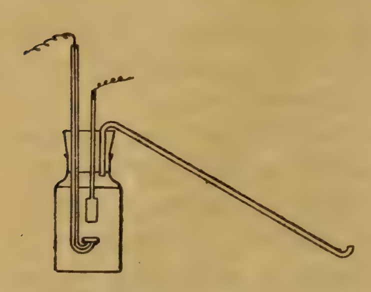
Капиллярная трубка была вставлена плотно въ каучуковую пробку и введена въ склянку съ $\frac{2}{1}$ н. H_2SO_4. Кромѣ того, въ эту же склянку введены были платиновый электродъ и дважды изогнутая газоотводная трубка.

Цинковая пластинка была отполирована стальнымъ ножомъ и оказалось, какъ этого и слѣдовало ожидать, вполнѣ пассивной.

---

[1]) Ostwald-Luther-Drucker. „Hand und Hülfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen. Лейпцигъ. *1910*, стр. 449.

Затѣмъ цинковая пластинка была соединена съ положительнымъ полюсомъ батареи, состоявшей изъ трехъ аккумуляторовъ, отрицательный же полюсъ былъ соединенъ съ платиновымъ электродомъ. Сначала сила тока равнялась приблизит. 3 амп., однако, вслѣдствіе поляризаціи, она быстро упала до 0,5 амп. Цинковая пластинка съ самаго начала покрылась бѣлымъ матовымъ слоемъ. Въ первый моментъ на цинкѣ выдѣлилось немного газа, однако вскорѣ это выдѣленіе совершенно прекратилось, въ то время какъ на катодѣ газъ очень энергично выдѣлялся. Черезъ 5 минутъ поверхность цинка мѣстами стала вновь блестящей, но мѣстами осталась матовой.



Фиг. 16. Доказательство пассивированія цинка анодной поляризаціей и его активированія вслѣдствіе катодной поляризаціи.

Черезъ 10 минутъ токъ былъ прерванъ, и газоотводная трубка была подведена подъ измѣрительную трубку. Въ продолженіе 10 минутъ не выдѣлилось ни одного пузырька газа изъ склянки. Этимъ было доказано, что анодной поляризаціей цинкъ не дѣлается активнымъ, несмотря на то, что поверхностный слой при этомъ растворяется.

Затѣмъ цинковая пластинка была соединена съ отрицательнымъ полюсомъ той-же аккумуляторной батареи, а положительный полюсъ послѣдней былъ соединенъ съ платиновымъ электродомъ. На цинкѣ теперь происходило энергичное выдѣленіе водорода, и сила тока почти постоянно равнялась 2 амп. Черезъ 15 минутъ токъ былъ прерванъ, и газоотводная трубка была подведена подъ градуированный цилиндръ. Несмотря на перерывъ тока бурное выдѣленіе водорода продолжалось. При этомъ получены слѣдующія числа (см. табл. 9).

Во время растворенія цинковая пластинка покрылась равномѣрнымъ плотнымъ слоемъ черной губчатой массы.

Послѣ того, какъ опытомъ было доказано, что пассивный цинкъ активируется катодной поляризаціей, была снова налита свѣжая сѣрная кислота, и цинковая пластинка была соединена съ положительнымъ полюсомъ батареи, т. е. поляризована анодно. Сила тока сперва равнялась 4 амп., черезъ 1—2 минуты она упала до 0,35 амп. затѣмъ вновь нѣсколько

поднялась и много разъ во время прохожденія тока показывала колебанія между 0,30 и 0,45 амп. Одновременно съ первоначальнымъ паденіемъ силы тока исчезла черная губчатая масса, за исключеніемъ незначительнаго количества хлопьевъ, которые остались разсѣянными на поверхности цинка. Поверхность металла приняла равномѣрный свѣтлосѣрный оттѣнокъ: вначалѣ совершенно матовая, она тотчасъ же начала мѣстами слабо блестѣть. Выдѣленіе газа на анодѣ, вначалѣ едва замѣтное, потомъ немного усилилось.

Таблица 9.

Активированіе цинка катодной поляризаціей въ $\frac{2}{1}$ н. H_2SO_4.

Время t. въ мин.	Объемъ выдѣлившагося водорода V_0 куб. сант.	Скорость растворенія $\frac{\Delta V^1}{\Delta t}$ $\frac{\text{куб. сан.}}{\text{мин.} \times \text{кв. сант.}}$
5	11,9	0,76
10	31,1	1,24
15	54,4	1,50
20	83,9	1,90
25	116,8	2,08
30	151,6	2,28
35	188,9	2,40
40	224,0	2,26
45	257,7	2,14
Кислота была замѣнена свѣжимъ количествомъ $\frac{2}{1}$ н. H_2SO_4.		
5	32,9	2,12
10	64,1	2,00
15	32,0	2,04

Черезъ 15 минутъ токъ былъ прерванъ и газоотводная трубка была подведена подъ эвдіометръ. Выдѣленіе водорода было чрезвычайно слабо, какъ это показываютъ числа таблицы 10.

Изъ этого опыта слѣдуетъ, что активный цинкъ становится пассивнымъ отъ анодной поляризаціи.

Таблица 10.

Пассивированіе цинка анодной поляризаціей въ $\frac{2}{1}$ н. H_2SO_4.

Время t мин.	Объемъ выдѣлившагося газа V_0 куб. сан.	Скорость растворенія $\frac{\Delta V^1}{\Delta t}$ $\frac{\text{куб. сант.}}{\text{мин.} \times \text{кв. сант.}}$
25	0,0	0,00
30	0,3	0,02
35	0,4	0,01
40	0,4	0,00
45	0,6	0,01
50	0,7	0,01
55	0,8	0,01
60	0,9	0,01
70	1,0	0,01
80	1,4	0,03
90	1,6	0,01
770	40,8	0,02
855	46,8	0,02

11. Выводы.

1. Періодъ индукціи цинка объясняется переходомъ этого металла изъ пассивнаго состоянія въ активное.

2. Активность цинка зависитъ отъ состоянія его поверхности.

3. Пассивность цинка увеличивается отъ предварительнаго нагрѣванія.

4. Окисленіе поверхности цинка не является причиной его пассивности.

5. Нѣкоторыя соли (напр. Fe SO_4) ускоряютъ каталитически раствореніе цинка.

6. Амальгамированный цинкъ отличается совершенной пассивностью.

7. Періодъ индукціи зависитъ и отъ природы, и отъ концентраціи кислоты.

8. Активный цинкъ имѣетъ немного высшій потенціалъ, нежели пассивный цинкъ.

9. Подъ вліяніемъ анодной поляризаціи цинкъ становится пассивнымъ, а подъ вліяніемъ катодной поляризаціи — активнымъ.

10. Этимъ подтверждается аналогія между явленіями пассивности цинка и желѣза.

Рига.
12 декабря 1914 г.

Изъ химической лабораторіи Императорскаго Варшавскаго Университета.

Продукты присоединенія и фотохимія гидрата хлорнаго хрома.

В. В. Курилова.

§ 1. Продукты присоединенія и раствореніл осадка въ избыткѣ реактива. § 2. Фактическій матерьялъ къ ученію о продуктахъ присоединенія. § 3. Генетическая связь между продуктами присоединенія и соединеніями комплексными. § 4. Ученіе о химической цѣпи и формальная связь между продуктами присоединенія и соединеніями комплексными. § 5. Гидраты хлорнаго хрома: фотохимическое дѣйствіе по коэффиціенту погасанія, непосредственному анализу и электропроводности.

При моихъ изслѣдованіяхъ въ области продуктовъ присоединенія удалось подмѣтить вліяніе свѣта на процессъ превращенія зеленаго гидрата хлорнаго хрома въ фіолетовый въ смыслѣ уравненія.

$$\left[Cr \begin{matrix} Cl_2 \\ (H_2O)_4 \end{matrix}\right]Cl + 2H_2O \rightarrow \left[Cr(H_2O)_6\right]Cl_3.$$

Этотъ фактъ, какъ фотохимическую реакцію, мнѣ не удалось найти въ литературѣ и, повидимому, съ нимъ приходится встрѣчаться впервые. Къ возможности фотохимической реакціи въ данномъ случаѣ я пришелъ цѣлымъ рядомъ соображеній, базирующихся на моемъ представленіи о продуктахъ присоединенія. Вотъ почему я позволяю себѣ изложенію фактическаго матеріала

предпослать и тѣ теоретическія соображенія о связи продуктовъ присоединенія съ соединеніями комплексными, результатомъ которыхъ явилось установленіе фотохимiи гидрата хлорнаго хрома.

§ 1. Подъ продуктами присоединенія разумѣются вещества образованныя за счетъ комбинаціи цѣлыхъ молекулъ, при чемъ таковыя образованія могутъ обладать какъ всѣми, такъ лишь нѣкоторыми изъ признаковъ, нашедшихъ для себя выраженіе въ законѣ постоянства состава, правилѣ валентности, законѣ дѣйствія массъ и правилѣ фазъ. Классификація продуктовъ присоединенія приводитъ къ выдѣленію пяти группъ соотвѣтственно четыремъ главнымъ признакамъ, составляющимъ ея основу и объединяемымъ закономъ постоянства состава, правиломъ валентности, закономъ дѣйствія массъ и правиломъ фазъ. Первую группу составляютъ тѣ представители комбинацій изъ цѣлыхъ молекулъ, которые подчиняются всѣмъ основнымъ признакамъ опредѣленныхъ химическихъ соединеній; во второй группѣ будутъ продукты присоединенія перемѣннаго отъ концентраціи реагирующихъ родовъ молекулъ состава, но подчиняющагося правилу валентности. Къ третьей группѣ принадлежатъ системы перемѣннаго состава, неотвѣчающаго формуламъ валентности, но въ растворахъ (или въ парообразномъ состояніи) дающіе концентраціи реагирующихъ родовъ молекулъ соотвѣтственно закону дѣйствія массъ. Четвертая группа продуктовъ присоединенія объединяетъ системы съ затухшими интенсивностями предыдущихъ признаковъ; для такихъ системъ сохранилась лишь неизмѣнность состава во времени, т. е. для учета состоянія равновѣсія возможно еще приложить правило фазъ. Наконецъ, пятая группа продуктовъ присоединенія обнимаетъ такія системы, составъ которыхъ измѣняется во времени: для заданнаго напередъ момента времени нельзя, напр., говорить о составѣ насыщеннаго раствора, ибо въ каждый элементъ времени твердая фаза мѣняетъ свой составъ.

Не смотря на то, что вниманіе на необходимость систематическаго изученія такихъ веществъ обращено было авторомъ этой статьи лишь въ 1905 году [1]), т. е. менѣе десяти лѣтъ тому назадъ, нынѣ мы находимъ уже отзвуки на первоначальные взгляды въ очень разнообразныхъ областяхъ нашего знанія. Не говоря уже объ извѣстномъ итальянскомъ физико-химикѣ Назини [2]), отмѣ-

---

[1]) В. Куриловъ. Къ ученію объ аммiакатахъ. Екатеринославъ, *1905*.

[2]) Nasini. La chimica physica Padova, *1907*, 46 и 90.

тившемъ плодотворность этого новаго пути, нельзя пройти безъ вниманія недавнія указанія Н. С. Курнакова и друг. на „соединенія перемѣннаго состава“ [1]), обнаруженныя среди металлическихъ сплавовъ и представляющія, по моему мнѣнію, ничто иное, какъ продукты присоединенія съ затухшими интенсивностями признаковъ, опредѣляемыхъ закономъ постоянства состава. Далѣе въ статьѣ А. Ферсмана подъ заглавіемъ „соединенія перемѣннаго состава въ земной корѣ“ [2]) находимъ „мутабильныя соединенія“, представляющія опять-таки ничто иное какъ продукты присоединенія опредѣленной категоріи.

Ученіе о продуктахъ присоединенія [3]) въ приложеніи къ объясненію реакцій растворенія въ избыткѣ реактива опредѣляетъ слѣдующую общую картину процесса.

1. При взаимодѣйствіи между твердой и жидкой фазой первичнымъ процессомъ является образованіе продуктовъ присоединенія изъ цѣлыхъ молекулъ, образующихъ взятыя въ реакцію фазы.

2. Раствореніе аналогично механическому процессу распыленія, при чемъ размѣры отдѣльныхъ пылинокъ зависятъ отъ свойствъ образующихся продуктовъ присоединенія.

3. Въ случаѣ образованія продуктовъ присоединенія пятой группы, характеризующихся полнымъ затуханіемъ основныхъ физико-химическихъ признаковъ, отдѣльныя пылинки достигаютъ величины грануль псевдораствора.

§ 2. Нижеслѣдующій фактическій матеріалъ въ достаточной степени иллюстрируетъ вышеприведенныя положенія:

1) При прибавленіи нашатырнаго спирта къ хлористому цинку въ области возрастающаго осадка на днѣ лежатъ продукты присоединенія состава $ZnCl_2 3Zn(OH)_2$ (продукты первой группы классификаціи). Раствореніе въ избыткѣ реактива имѣетъ мѣсто одновременно съ переходомъ указаннаго продукта присоединенія въ образованіе болѣе сложнаго состава $ZnCl_2\ m\ Zn(OH)_2$, гдѣ величина коэффиціента присоединенія m мѣняетъ свое значеніе съ кон-

---

[1]) Н. Курнаковъ, С. Жемчужный и В. Тарарипъ. Изв. Полит. Инстит. Спб., *1912*, **18**, 434—435.

[2]) А. Ферсманъ. Сборникъ въ честь 25-лѣтія научной дѣятельности В. И. Вернадскаго. Москва, *1914*, 271—288.

[3]) В. Куриловъ. Ж. Р. Х. О., **44** *(1912)*, 281. Почвовѣдѣніе, **10** *(1908)*, 1—14. Варшавскія Университетскія Извѣстія (См. стр. 32), *1911*. Ж. Р. Ф. Х. О. **44**, 1 *(1912)*.

центраціей, при чемъ законъ дѣйствія массъ теряетъ свою приложимость. Мы имѣемъ здѣсь образованіе продуктовъ присоединенія пятой группы, такъ какъ явленіе полнаго свертыванія показываетъ измѣнчивость состава твердой фазы (твердыхъ фазъ) во времени [1]) (Куриловъ).

2) При реакціи нашатырнаго спирта съ растворами сѣрноцинковой соли тѣломъ, лежащимъ на днѣ, служитъ продуктъ присоединенія состава $ZnSO_4 . 3Zn(OH)_2$, т. е. вещество принадлежащее къ первой группѣ классификаціи. Въ области убывающихъ осадковъ составъ продукта присоединенія $ZnSO_4$ m $Zn(OH)_2$ становится болѣе сложнымъ, побѣгъ изотермы равновѣсія для $\frac{SO_4}{2}$ показываетъ измѣнчивость коэффиціента присоединенія m во времени (продукты присоединенія пятой группы). Рѣзко выступаетъ здѣсь извращеніе обычныхъ для истинныхъ растворовъ соотношеній (въ области убывающаго осадка въ растворъ переходитъ $Zn(OH)_2$, а не $ZnSO_4$) [2]) (Зубковская).

3) Въ случаѣ азотноцинковой соли дѣйствіе нашатырнаго спирта вызываетъ также образованіе продуктовъ присоединенія

$$Zn(NO_3)_2 \ mH_2O.$$

Коэффиціентъ присоединенія m обладаетъ перемѣннымъ значеніемъ какъ въ области возрастающаго, такъ и въ области убывающаго осадковъ. Въ области убывающаго осадка отмѣчается опалесценція растворовъ. Какъ въ области убывающаго, такъ и въ области возрастающаго осадка законъ дѣйствія массъ теряетъ свою приложимость. Въ области возрастающаго осадка продуктъ присоединенія относится къ представителямъ четвертой группы классификаціи [3]) (Стасевичъ).

4) При дѣйствіи нашатырнаго спирта на растворъ хлористаго магнія обнаруживается въ области возрастающаго осадка присутствіе на днѣ гидрата окиси магнія, въ то время какъ въ области убывающихъ осадковъ (при прибавленіи NH_4Cl) имѣются продукты присоединенія пятой группы классификаціи [4]) (Діонисьевъ).

5) При дѣйствіи нашатырнаго спирта на азотномѣдную соль въ области возрастающаго осадка тѣломъ лежащимъ на днѣ является продуктъ присоединенія 1-й группы состава.

---

[1]) В. Куриловъ. Ж. Р. Х. О., **38** *(1906)*, 820—849. Z. f. Elektroch. **12**, 209.

[2]) Зубковская. Ж. Р. Х. О., **39** *(1907)*, 989—1000.

[3]) Н. Н. Стасевичъ. Ж. Р. Х. О., **43** *(1911)*, 354.

[4]) Д. Е. Діонисьевъ. Ж. Р. Х. О., **45** *(1913)*, 905—912.

$$Cu(NO_3)_2\ 3.\ Cu(OH)_2,$$

въ области убывающаго осадка выпадаетъ на дно продуктъ присоединенія пятой группы: измѣнчивость коэффиціента присоединенія съ концентраціей амміака въ жидкой фазѣ выражена весьма рѣзко; рѣзко выражена и измѣнчивость состава твердой фазы во времени; опредѣленно сказалась также и измѣнчивость во времени характера жидкой фазы при ультрамикроскопическомъ наблюденіи [1]) (Стасевичъ).

При дѣйствіи нашатырнаго спирта на сѣрномѣдную (опыты студ. Иванникова) и на хлорную мѣдь (опыты студ. Иллюкевича) обнаружены въ области возрастающихъ осадковъ продукты присоединенія четвертой, и въ области убывающихъ осадковъ — пятой группы.

Во всѣхъ приведенныхъ случаяхъ равновѣсія въ области убывающаго осадка реакціи имѣютъ результатомъ образованіе продуктовъ присоединенія пятой группы систематики, т. е. веществъ съ перемѣннымъ отъ времени составомъ, въ то время какъ въ области возрастающаго осадка на днѣ можетъ находиться и химическое соединеніе [$Mg(OH)_2$] и продукты присоединенія отъ первой до четвертой группы [$ZnCl_2 3Zn(OH)_2$, $ZnSO_4 3Zn(OH)_2$. $Zn(NO_3)_2 m Zn(OH)_2$, $Cu(NO_3)_2 3Cu(OH)_2$, $CuSO_4\ m\ Cu(OH)_2$. $CuCl_2\ m\ Cu(OH)_2$], т. е. вещества какъ постояннаго, такъ и перемѣннаго въ зависимости отъ концентраціи (но не отъ времени), состава.

Такимъ образомъ, раствореніе въ избыткѣ реактива для трехъ рядовъ солей — Mg, Zn и Cu представляетъ процессъ образованія продуктовъ присоединенія пятой группы, при чемъ одновременно въ растворъ посылаются не молекулы, а мицелли или гранули — иными словами, раствореніе въ избыткѣ реактива уподобляется распыленію твердой фазы и вмѣстѣ съ тѣмъ эти явленія сближаются съ явленіями коллоидальной химіи, носящими названіе пептизаціи.

Если всѣ разнообразные случаи растворенія въ избыткѣ нашатырнаго спирта объединяются однимъ общимъ началомъ, то уничтожается тѣмъ самымъ всякая неопредѣленность въ объясненіи подобнаго рода процессовъ и дается возможность дальнѣйшихъ обобщеній.

И, дѣйствительно, мы видимъ, что опытный матеріалъ пока-

---

[1]) Н. Н. Стасевичъ. Ж. Р. Х. О., **45** *(1913)*, 912 — 913.

зываетъ, что исходя изъ той же самой точки зрѣнія объясняются процессы растворенія въ избыткѣ реактива, когда таковымъ будетъ не нашатырный спиртъ, а ѣдкая щелочь. При дѣйствіи гидрата окиси калія на растворы цинковыхъ солей было обнаружено, что въ области убывающаго осадка мы снова имѣемъ дѣло съ продуктами присоединенія пятой группѣ на днѣ и съ гранулями въ растворѣ, въ то время какъ въ области возрастающаго осадка имѣются продукты присоединенія $ZnSO_4$ m $Zn(OH)_2$ съ измѣнчивымъ въ зависимости отъ концентраціи значеніемъ коэффиціента m (продукты присоединенія 3-й или 4-й группы) (Зигель) [1]).

§ 3. Процессъ растворенія въ избыткѣ реактива опредѣляется на основаніи предшествующаго параграфа какъ явленіе распыленія продуктовъ присоединенія, сопровождающееся образованіемъ псевдорастворовъ съ мицеллями или гранулями размѣрами ультрамикроскопическаго наблюденія. Спрашивается теперь, какова будетъ судьба этихъ грануль, подвергающихся самопроизвольному измѣненію во времени.

Снова обращаясь къ фактическому матеріалу, мы находимъ слѣдующее:

1) При дѣйствіи амміака на азотносеребряную соль происходитъ осадокъ, растворимый въ избыткѣ реактива. Если введено количество нашатырнаго спирта, достаточное для полнаго растворенія осадка, то изъ раствора возможно выдѣлить біамміакатъ состава $AgNO_3 2NH_3$. Условія полученія біамміаката обнаруживаютъ, что таковые кристаллы выдѣляются при испареніи раствора или осажденіи ихъ спиртомъ [2]) (Куриловъ).

2) При реакціи амміака на азотномѣдную соль жидкая фаза въ области убывающихъ осадковъ измѣняетъ во времени свой составъ, при чемъ наблюдается убыль концентрацій амміака и мѣди. Въ переходной области твердая фаза подвергается распаду до выдѣленія окиси мѣди при обыкновенной температурѣ. (Стасевичъ [3]).

3) Наблюденіе коэффиціента погасанія K при помощи спектрофотометра для коллоидальной гидроокиси желѣза показываетъ,

---

[1]) В. Ф. Зигель. Варшавскія Университетскія Извѣстія *(1913)*, 1 — 10.

[2]) В. Куриловъ. Къ ученію объ амміакатахъ, *1905*. Объ азотносеребряной соли, 71 — 91.

[3]) Н. Н. Стасевичъ. Ж. Р. Х. О., 45 *(1913)*, 925 и слѣд.

что съ теченіемъ времени величина этого коэффиціента убываетъ [1]). Изученіе же электропроводности, параллельно происходящее съ подобнымъ уменьшеніемъ коэффиціента погасанія, приводитъ къ заключенію, что величина удѣльной электроводности возрастаетъ (Алексѣева) [2]) и, слѣдовательно, распадъ грануль идетъ въ сторону выдѣленія проводящихъ іоновъ.

На основаніи вышеизложеннаго картина постепеннаго измѣненія грануль псевдораствора опредѣляется ничѣмъ инымъ, какъ процессомъ распада таковыхъ грануль. За счетъ таковаго распада могутъ образоваться амміакаты (какъ въ опытахъ съ азотносеребряной солью), или распадъ будетъ болѣе глубокимъ и будутъ образовываться на ряду съ амміакатами дальнѣйшіе продукты распаденія (окись мѣди за счетъ разрушенія тѣла, лежащаго на днѣ, а равно окись мѣди и кристаллы амміаката синяго цвѣта за счетъ распада псевдораствора [3]) или же, наконецъ, распадъ идетъ въ сторону увеличенія числа іоновъ (для гидрозоля окиси желѣза).

Такимъ образомъ, процессъ растворенія въ избыткѣ реактива получаетъ вполнѣ опредѣленное толкованіе, исходя изъ ученія о продуктахъ присоединенія. Вмѣстѣ съ тѣмъ устанавливается и генетическая связь комплексныхъ соединеній съ продуктами присоединенія и именно въ томъ смыслѣ, что комплексныя соединенія могутъ являться за счетъ самопроизвольнаго распада продуктовъ присоединенія, распада, происходящаго въ зависимости отъ времени, при одинаковыхъ прочихъ условіяхъ температуры и концентраціи реагирующихъ родовъ молекулъ.

§ 4. Въ 1905 году [4]) мною было развито представленіе о постепенномъ измѣненіи свойствъ вещества, въ связи съ измѣненіемъ сложности состава частицы, нашедшее для себя выраженіе въ такъ называемой „непрерывной химической цѣпи". Начальнымъ звеномъ такой цѣпи являются простыя тѣла, причемъ не исключено то положеніе, что современныя намъ простыя тѣла могли имѣть своимъ исходнымъ матеріаломъ нѣкоторое простѣйшее и, быть можетъ, единое вещество. Отдѣльнымъ звеномъ химической цѣпи служатъ далѣе вещества, образованныя за счетъ реакціи присоединенія между простыми тѣлами; сюда

---

[1]) В. В. Куриловъ. Zeit. anorg. Chem., **79** *(1912)*, 88—96.

[2]) Изъ работъ Е. А. Алексѣевой, подготовляемой къ печати.

[3]) Н. Н. Стасевичъ, l. c., стр. 929.

[4]) В. В. Куриловъ. Къ ученію объ амміакатахъ. Екатеринославъ, *1905*.

принадлежатъ окиси металловъ, ангидриды, галоидангидриды, нитриды, карбиды, сплавы металловъ и т. д. Третьимъ звеномъ химической цѣпи являются образованія, происходящія изъ трехъ элементовъ; сюда относятся гидраты окисей, кислоты, соли кислородныхъ кислотъ и т. п. Далѣе — четвертымъ звеномъ служатъ образованія болѣе сложнаго состава.

Подобно тому какъ для образованія второго и третьяго звена имѣетъ мѣсто сумма признаковъ, объединяемая закономъ простыхъ стехіометрическихъ отношеній, закономъ постоянства состава и правиломъ валентности, такъ и для четвертаго звена химической цѣпи эта совокупность свойствъ находитъ для себя полное приложеніе.

Всѣмъ послѣднимъ тремъ звеньямъ цѣпи присуща совокупность химическихъ реакцій: не только могутъ происходить превращенія соединенія и разложенія, но возможны также реакціи простого и двойного обмѣна,—иными словами—молекула сложнаго вещества можетъ реагировать своими отдѣльными частями. Напримѣръ, къ подобнымъ образованіямъ четвертаго звена цѣпи будутъ принадлежать тѣ гидраты кислотъ, въ которыхъ вода носитъ конституціонный характеръ.

Пятое звено химической цѣпи образовано веществами, которымъ придано было названіе продуктовъ присоединенія. Въ отличіе отъ четвертаго звена здѣсь не имѣетъ мѣста развитіе реакцій двойного обмѣна и именно въ томъ смыслѣ, что въ такихъ системахъ, образованныхъ напримѣръ тремя родами молекулъ, обособляются атомныя группы или молекулы, которыя цѣликомъ отпадаютъ или цѣликомъ присоединяются. Сюда принадлежатъ обширные представители гидратовъ, амміакатовъ и соединеній имъ аналогичныхъ.

Шестымъ и послѣднимъ звеномъ химической цѣпи являются вещества, составъ и свойства которыхъ непрерывно мѣняются во времени, причемъ составъ ихъ отвѣчаетъ наибольшей сложности, не подчиняясь совокупности признаковъ, опредѣляемыхъ основными законами, включая въ число таковыхъ законовъ, кромѣ закона постоянства состава и правила валентности, также и законъ дѣйствія массъ съ правиломъ фазъ. Обычное состояніе такихъ представителей характеризовалось тѣми признаками, которыми опредѣляются вещества коллоидальныя. Въ смыслѣ изложеннаго ученія послѣдовательный рядъ химическихъ образованій дается нижеслѣдующей послѣдовательностью: первичная матерія

→ элементы → соединенія изъ двухъ элементовъ (окиси, ангидриды,—бинарныя соединенія вообще) → соединенія изъ трехъ элементовъ (кислородныя кислоты, соли) → соединенія болѣе сложнаго состава (комплексныя соединенія) → продукты присоединенія . . . . . коллоидныя вещества par excellence . . . → плазма.

Если изложеннымъ въ §§ 2 — 3 установлена генетическая связь между продуктами присоединенія и комплексными соединеніями, то ученіе о непрерывной химической цѣпи допускаетъ предвидѣнія чисто формальнаго характера. Каждый членъ химической цѣпи долженъ обладать нѣкоторыми свойствами, присущими ея смежнымъ членамъ, и въ этомъ смыслѣ для комплексныхъ соединеній, близко примыкающихъ къ продуктамъ присоединенія, должны принадлежать нѣкоторыя изъ признаковъ именно этихъ представителей вещества. Если, напримѣръ, измѣнчивость во времени жидкой фазы продуктовъ присоединенія является для этихъ веществъ характерной, то въ извѣстной системѣ это свойство должно найти для себя выраженіе въ химіи комплексныхъ соединеній. И, дѣйствительно, литература вопроса даетъ къ тому неединичные примѣры. Вполнѣ опредѣленно подобный характеръ измѣненій указанъ для перехода отъ зеленаго къ фіолетовому гидрату хлорнаго хрома въ смыслѣ конфигураціи Вернера: $\left[Cr \begin{smallmatrix} Cl_2 \\ (H_2O)_4 \end{smallmatrix}\right] Cl + 2H_2O \rightarrow \left[Cr\ (H_2O)_6\right] Cl_3$. Вотъ почему для иллюстраціи вышеизложенныхъ представленій объектами изслѣдованія мною были избраны гидраты хлорнаго хрома.

Представляетъ интересъ и еще одно соображеніе, вытекающее изъ ученія о продуктахъ присоединенія. Близость свойствъ растворовъ хлорнаго хрома къ свойствамъ псевдорастворовъ продуктовъ присоединенія, а равно и зеленая окраска жидкой фазы—вотъ свойства, которыя наводили на мысль о нѣкоторомъ, хотя бы и отдаленномъ, сходствѣ такихъ системъ съ природнымъ хлорофилломъ.

§ 5. Пятая группа продуктовъ присоединенія содержитъ такихъ представителей, для которыхъ подверглась затуханію интенсивность признаковъ, нашедшихъ для себя выраженіе въ основныхъ законахъ для химическихъ соединеній. Химическій составъ этихъ представителей характеризуется измѣнчивостью во времени. Спектрофотометрическое и ультрамикроскопическое изученіе гидрозоля желѣза [1]) давало достаточно опытнаго матеріала для

[1]) B. Kuriloff. Zeit. anorg. Chem, **79**, 88.

заключенія о томъ, что самое образованіе псевдораствора представляется ничѣмъ инымъ, какъ распыленіемъ продуктовъ присоединенія: мицелли псевдораствора оказывались тождественными съ мицеллями коллоида. При тѣхъ же изслѣдованіяхъ наблюдено было измѣненіе коэффиціента погасанія во времени (см. выше § 3, п. 3).

Изслѣдованія Д. I. Ивановскаго [1]) и друг. по изученію растворовъ хлорофилла показали, что здѣсь имѣются также псевдорастворы; растворъ хлорофилла кромѣ того, какъ извѣстно, отличается крайней измѣнчивостью подъ вліяніемъ свѣтового луча. Отсюда казалось возможнымъ, что и въ другихъ аналогичныхъ случаяхъ, при надлежащей величинѣ грануль возможно ожидать фотохимическаго эффекта.

Вотъ эти-то соображенія въ связи съ указанными мыслями § 4 послужили импульсомъ для нижеслѣдующихъ опытовъ съ растворами комплексныхъ гидратовъ хлорнаго хрома и именно потому, что согласно гипотезѣ непрерывной химической цѣпи комплексныя соединенія представляютъ звено, смежное съ продуктами присоединенія.

Гидратъ хлорнаго хрома приготовленъ былъ по методу, описаніе котораго дается у Вернера и Губзера [2]). Анализы полученныхъ продуктовъ свидѣтельствуютъ о достаточной ихъ чистотѣ.

Гидратъ сѣровато-синяго цвѣта $[Cr6H_2O]Cl_3$.

0,8303 гр. вещества растворено въ 50 куб. сант. воды.

25 куб. сант. раствора дали 0,1179 гр. Cr_2O_3.
20 „ „ „ „ 0,5295 гр. AgCl.

Откуда для состава $CrCl_3 6H_2O$.	Вычислено:	Найдено:
Cl	39,85	39,47
Cr	19,99	19,44.

Гидратъ зеленаго цвѣта $\left[Cr \begin{matrix} Cl_2 \\ (H_2O)_4 \end{matrix}\right]Cl + 2H_2O$.

2,4136 гр. вещества растворено въ 50 куб. сант. воды.

20 куб. сант. раствора дали 0,2774 гр. Cr_2O_3.

Откуда для $CrCl_3 6H_2O$.	Вычислено:	Найдено:
Cr	19,99	19,67.

1,9475 гр. вещества растворены въ 50 куб. сант. воды.

10 куб. сант. раствора дали при 0°: 1) на фильтрѣ 0,2430 гр. AgCl.
2) въ фильтратѣ 0,3705 гр. „

[1]) Iwanowsky. Ber. Deutsch. bot. Gesellsch., *1913*. Heft. X.
[2]) A. Werner. und Al. Gubser. Ber., **34** *(1901)*, 1579.

Откуда для $CrCl_3 6H_2O$.	Вычислено:	Найдено:
Cl	39,85	1) 15,44; 2) 23,54 } 39,98.

Параллельно произведенныя спектрофотометрическія наблюденія какъ для фіолотовыхъ, такъ и для зеленыхъ растворовъ, сохраняемыхъ въ темнотѣ и на разсѣянномъ свѣтѣ дали вполнѣ опредѣленные результаты въ смыслѣ оправданія теоретическихъ предпосылокъ, какъ видно изъ нижеслѣдующихъ таблицъ. Опредѣленія производились для длины волны $\lambda = 485$ $\mu\mu$ со спектрофотометромъ Кенига, для d = 10 мм., ширина щели 0,2 мм., освѣщеніе — горѣлка Ауера, въ таблицахъ дается коэффиціентъ погасанія $K = \lg tg \alpha_1 - \log tg \alpha_2$. Время, приводимое въ таблицахъ, дано въ минутахъ для момента средины того интервала (около 15 минутъ), въ теченіе котораго производилось измѣреніе; температура, даваемая въ таблицахъ, отвѣчаетъ средней величинѣ, такъ какъ за время опредѣленія она колебалась въ предѣлахъ 1°—2°; наконецъ, всѣ опыты относятся къ одинаковой концентраціи растворовъ 1,2382 гр. вещества въ 100 куб. сант. раствора.

I.

Фіолетовый въ темнотѣ.

Начало	93′	165′	246′
18°,2	20°,5	19°,8	19°,2
0,18060	0,18033	0,18044	0,10887.

II.

Фіолетовый на свѣту.

Начало	53′	113′	181′	263′
18°,2	19°,4	20°,5	20°	19,1
0,18060	0,18820	0,18298	0,18975	0,21304

III.

Зеленый въ темнотѣ.

Начало	75′	155′	214′
18°,8	19°,7	19°,7	19°,5
0,50731	0,37456	0,31990	0,29583.

IV.

Начало	59′	135′	201′
18°,8	19°,5	19°,2	19°,3
0,50731	0,34999	0,36213	0,31652.

Уже при чисто качественномъ, такъ сказать оріентировочномъ, характерѣ приведенныхъ опытовъ возможно изъ сравненія данныхъ таблицъ III и IV съ данными таблицъ I и II сдѣлать заключеніе, что переходъ отъ зеленыхъ къ фіолетовымъ растворамъ зависитъ отъ освѣщенія; иными словами — зеленые растворы хлорнаго хрома содержатся по отношенію къ свѣту подобно растворамъ хлорофилла.

Столь важный для химіи комплексныхъ соединеній хрома результатъ заслуживаетъ тщательнаго количественнаго изученія, которое въ настоящее время производится моими учениками. Изслѣдованія эти настолько подвинулись впередъ, что, предоставляя подробное изложеніе ихъ самимъ авторамъ по окончаніи ихъ опытовъ, возможно и нынѣ привести нѣкоторые изъ добытыхъ результатовъ.

По моему порученію студ. И. Г. Панинъ произвелъ аналитическія опредѣленія хлора въ растворахъ зеленаго гидрата хлорнаго хрома. Растворы содержали отъ 0,8 до 1,5 грамма вещества въ 100 куб. сант. раствора. Количество іонизированнаго хлора опредѣлялось осажденіемъ азотносеребряной солью, при чемъ какъ растворъ анализируемаго вещества, такъ и растворъ $AgNO_3$ охлаждались до 0°; выдѣляющійся осадокъ хлористаго серебра немедленно отдѣлялся отъ раствора при помощи отсасыванія водянымъ насосомъ. Нижеслѣдующая таблица представляетъ результаты опредѣленій.

Время, протекшее отъ момента приготовленія раствора въ часахъ.	Количество іонизированнаго хлора при сохраненіи раствора въ темнотѣ	на свѣту.
0	16,29	16,29
2	23,97	25,2
4	25,77	28,98
6	28,87	28,92
24	33,88	33,95
48	36,17	36,75

При дѣйствіи свѣта наблюдается вполнѣ опредѣленное ускореніе іонизаціи въ смыслѣ превращенія:

$$\left[Cr \begin{matrix} Cl_2 \\ (H_2O)_4 \end{matrix}\right]Cl + 2H_2O \rightarrow \left[Cr(H_2O)_6\right]Cl_3.$$

Измѣренія удѣльной электропроводности во времени для раствора одной и той же концентраціи, произведенныя Е. А. Алексѣевой, также свидѣтельствуетъ о распадѣ комплекса въ сторону

увеличенія числа іоновъ, какъ видно, напр., изъ слѣдующихъ данныхъ для 0,5% раствора зеленаго гидрата [1]).

	Въ темнотѣ.	На свѣту.
Начало временъ.	$180 \cdot 10^{-7}$	$180 \cdot 10^{-7}$
30′	236	236
1 часъ	263,9	263,9
2 часа	299,4	308,8
3 „	324,8	334,4
4 „	333,2	357,4
6 „	354,5	388,6
18 „	442,2	432,5

Варшава.
Апрѣль 1914 года.

Изъ лабораторіи физической химіи Горнаго Института Императрицы Екатерины II.

Графическія изображенія зависимости между атомнымъ вѣсомъ и скоростью движенія атомовъ элементовъ при ихъ температурахъ плавленія и непосредственный выводъ естественной системы элементовъ изъ этихъ графиковъ.

(Добавленіе къ докладу 4 декабря 1914 г. [2]).

П. П. фонъ-Веймарна.

На таблицѣ III нижняя ломанная линія построена такъ: за абсциссы приняты атомные вѣса (A) элементовъ, за ординаты значеніе величины $\frac{T_S}{A}$ (гдѣ T_S температура плавленія въ абсолют-

---

[1]) Работы по вопросу о фотохиміи растворовъ зеленаго гидрата хлорнаго хрома въ настоящее время производятся, какъ г. Панинымъ, такъ и г-жей Алексѣевой. Кромѣ того кандидатъ В. Ф. Зигель производитъ систематическое спектрофотометрическое изученіе того же вопроса.

Что касается прежнихъ изслѣдованій перехода отъ зеленаго къ фіолетовому гидрату, когда еще не было принято во вниманіе фотохимическое дѣйствіе, то здѣсь кромѣ цитированной выше работы Вернера и Губзера имѣются многочисленныя изслѣдованія, сопоставленіе которыхъ, можно найти, напримѣръ, въ сочиненіи Урбена и Сенешаля (Urbain et Sénéchal, Introduction à la chimie des complexes, *1913*, стр. 321 и слѣд.)

[2]) Такъ какъ изготовленіе и воспроизведеніе табл. III требовало значительнаго времени и могло задержать появленіе въ журналѣ моего доклада

ныхъ градусахъ; см. таблицу I), полученныя точки (обозначены кружками) соединены прямыми; верхняя ломанная линія имѣетъ координатами для основныхъ точекъ (обозначены кружками): $A, \sqrt{\frac{T_S}{A}}$ ординаты этой линіи для ясности нанесены въ двойномъ масштабѣ по сравненію съ нижней ломанной линіей.

Для полноты слѣдовало бы еще дать подобную же ломанную линію для основныхъ точекъ съ координатами A, T_S; я ее не привожу, ибо она имѣется уже во многихъ учебникахъ.

Изъ всѣхъ трехъ графиковъ

$$\left[A,\ T_S\right],\quad \left[A, \frac{T_S}{A}\right],\quad \left[A, \sqrt{\frac{T_S}{A}}\right],$$

между которыми въ нѣкоторыхъ отношеніяхъ много общаго, наибольшими правильностями обладаютъ два послѣднихъ, причемъ третій графикъ особенно нагляденъ и, кромѣ того, ему слѣдуетъ дать предпочтеніе и по теоретическимъ соображеніямъ.

При поверхностномъ обсужденіи вопроса можно подумать, что второй и третій графикъ представляютъ лишь усложненія той коренной періодичности, которая выступаетъ въ графикѣ первомъ $[A,\ T_S]$.

Но что такое заключеніе неосновательно ясно изъ нижеслѣдующаго.

Въ случаѣ подчиненія закону Дюлонга и Пти имѣемъ:

$$mU_S^2 = \frac{3RT_S}{N_0} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

гдѣ m—масса атома, U_S — средняя скорость атомовъ при температурѣ плавленія (T_S) и N_0 — число атомовъ въ граммъ-атомѣ.

Откуда получимъ:

$$AU_S^2 = 3RT_S\ ;\ T_S = \frac{AU_S^2}{3R} \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

$$U_S^2 = 3R\,.\,\frac{T_S}{A}\ ;\ \frac{T_S}{A} = \frac{U_S^2}{3R} \quad \ldots\ldots \quad (3)$$

(Ж. Р. Х. О. XLVI, стр. 1905—1952), то эта таблица и объясненія къ ней, помѣщенныя впервые въ отдѣльномъ изданіи (8°. VIII. 58 стр. Петроградъ, 1915 г.) моего доклада, появляются только теперь въ настоящей статьѣ. Вездѣ гдѣ указано въ статьѣ „см. выше“ „вышеприведенныя формулы“ и т. п. подразумѣваются соотвѣтственныя мѣста и формулы, напечатаннаго (l. c.) въ 1914 г., доклада.

$$U_s = \sqrt{3R} \cdot \sqrt{\frac{T_s}{A}}\,;\ \sqrt{\frac{T_s}{A}} = \frac{U_s}{\sqrt{3R}} \quad . \quad . \qquad (4)$$

Слѣдовательно въ третьемъ графикѣ мы имѣемъ, съ атомно-кинетической точки зрѣнія, **изображеніе измѣненій фактора интенсивности (U_s) атомной энергіи движенія при температурѣ плавленія (T_s), при прогрессивномъ возрастаніи вѣса атома.**

Такимъ образомъ въ графикѣ третьемъ дается связь между простѣйшими, такъ сказать первоначальными, атомными величинами: массами (вѣсами) атомовъ и скоростями атомовъ при температурахъ плавленія.

Поэтому и нѣтъ ничего удивительнаго, что графикъ третій обладаетъ изъ всѣхъ другихъ графиковъ наибольшими правильностями и наглядностью.

Мы выше имѣли:

$$\nu = \omega \,.\, \frac{T_s}{A} \,.\, 10^{12}$$

$$r = \frac{3}{\omega} \sqrt{\frac{A}{T_s}}$$

Пользуясь формулами (3) и (4) легко получить:

$$\nu = \psi \,.\, U_s^2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \qquad (5)$$

$$r = \varphi \,.\, U_s^{-1} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \qquad (6)$$

гдѣ ψ и φ обладаютъ подобными же свойствами, что и ω.

Такія зависимости вполнѣ естественны, если припомнить то соотношеніе между контрактивными и экспансивными энергіями, которое имѣетъ мѣсто при температурѣ плавленія [1]).

По своему значенію для **непринужденнаго** вывода **естественной** системы элементовъ, графикъ третій $\left[A, \sqrt{\frac{T_s}{A}}\right]$ превосходитъ всѣ до сихъ поръ данныя различными учеными графики зависимостей тѣхъ или иныхъ свойствъ отъ атомнаго вѣса.

Наиболѣе близокъ къ моимъ графикамъ,

$$\left[A,\ \frac{T_s}{A}\right] \text{ и } \left[A, \sqrt{\frac{T_s}{A}}\right],$$

---

[1]) О другихъ соотношеніяхъ, выводимыхъ изъ комбинированія формулъ (1) — (6) съ вышеприведенными формулами см. имѣющую появиться монографію.

графикъ В. Бильца [1]). $\left[A,\ \nu = 2{,}12 \cdot \frac{1}{r} \sqrt{\frac{T_s}{A}}\right]$, по причинамъ вполнѣ яснымъ, если вспомнить данныя мною выше соотношенія для ν.

Поскольку множитель $\frac{2{,}12}{r}$ не искажаетъ зависимости между A и $\sqrt{\frac{T_s}{A}}$, постольку графикъ В. Бильца сохраняетъ правильности моихъ графиковъ:

$$\left[A, \frac{T_s}{A}\right], \quad \left[A, \sqrt{\frac{T_s}{A}}\right].$$

Работа В. Бильца относится къ 1911 г., т. е. ко времени, когда В. Нернстъ и его школа только что указали на значеніе ν для многихъ вычисленій; тогда еще не всѣ признавали реальный физическій смыслъ за этой величиной и многіе изслѣдователи смотрѣли на ν просто какъ на константу удобную для вычисленій. Поэтому В. Бильцъ видѣлъ въ своемъ графикѣ „существенный, свободный отъ гипотезъ, прогрессъ" на основаніи того, что имъ за ординаты были приняты значенія величины, въ которую, кромѣ атомнаго вѣса, входили двѣ данныя измѣреній свойствъ вещества (температура плавленія и плотность), когда, до работы В. Бильца, имѣли дѣло только съ **одной** данной измѣреній.

Что такое утвержденіе невѣрно, ясно изъ предшествующаго: вторая данная измѣреній только искажаетъ, получающіяся въ графикахъ $\left[A, \frac{T_s}{A}\right]$ и $\left[A, \sqrt{\frac{T_s}{A}}\right]$ правильности.

Что же касается утвержденія В. Бильца, что его графикъ даетъ наиболѣе глубокое и всестороннее выраженіе связи между элементами по сравненію со всѣми графиками свойствъ, данными различными изслѣдователями до появленія его работы (1911 г.), то въ этомъ В. Бильцъ совершенно правъ.

Точно также мнѣ остается только присоединиться ко всѣмъ выводамъ В. Бильца, сдѣланнымъ на основаніи анализа его графика; поэтому въ нижеприводимомъ разборѣ моихъ графиковъ я повторяю многіе выводы, уже сдѣланные раньше меня В. Бильцемъ.

---

[1]) В. Бильцъ. Z. f. Elektroch., **17**, 670—673 (Фиг. 238) [*1911*].

При разсмотрѣніи графика

$$\left[A, \sqrt{\frac{T_s}{A}}\right] \text{ или } \left[A, \frac{T_s}{A}\right]$$

можно отмѣтить слѣдующее.

I. Ломанная линія чертитъ вполнѣ отчетливо малые и большіе періоды; строеніе малыхъ періодовъ подобно одно другому; точно также и большіе періоды имѣютъ аналогичное другъ другу строеніе.

II. Въ большихъ періодахъ имѣются кромѣ главныхъ періодовъ еще побочные періоды. (Главные и побочные максимумы и минимумы); поэтому строеніе большихъ періодовъ сложнѣе малыхъ, которые построены очень просто.

III. Рядомъ съ главными максимальными точками въ большихъ періодахъ, на плоскихъ хребтахъ главныхъ періодовъ, помѣщаются элементы (напр. Vd, Cr, Mn, Fe, Co, Ni и Nb, Mo, Ru, Rh, Pd) взаимносвязанныхъ группъ.

IV. Въ побочныхъ періодахъ, на хребтахъ находятся элементы Ge, As; Sn, Sb; Tl, Pb, Bi; изъ нихъ первые четыре и аналитически близки другъ къ другу, какъ элементы образующіе сульфосоли. Въ минимумахъ побочныхъ періодовъ находятся Ga, Jn и Hg, элементы легкоплавкіе, въ значительной мѣрѣ „благородные“ и обладающіе перемѣнной валентностью.

Эти четыре пункта [1]) отмѣтилъ въ своей работѣ и В. Бильцъ.

V. Ломанныя линіи, соединяющія элементы по группамъ, чрезвычайно характерны и имѣютъ подобный другъ другу ходъ. Всѣ эти линіи (исключая N, O, F) [2]) понижаются съ возрастаніемъ атомнаго вѣса. [В. Бильцъ тоже отмѣтилъ подобіе въ строеніи нѣкоторыхъ соединительныхъ линій, однако общихъ правильностей въ графикѣ В. Бильца нельзя замѣтить, ибо онѣ искажены множителемъ $\frac{2,12}{r}$].

VI. На основаніи моихъ графиковъ можно сдѣлать нѣкоторые интересные выводы, касающіеся положенія водорода въ естественной системѣ элементовъ.

Многіе ученые (напр. Рамзай) считаютъ, на основаніи нѣ-

---

1) Остальные выводы В. Бильца см. его статью (l. c.): болѣе детальный разборъ графиковъ будетъ данъ въ монографіи.

2) Mn, Ce и Th врядъ ли можно считать съ увѣренностью исключеніями, ибо ихъ Ts не достаточно еще точно установлены.

которыхъ соображенiй, что водородъ долженъ быть поставленъ какъ первый членъ группы галоидовъ.

В. Бильцъ на основанiи своего графика считаетъ, что такое положенiе водорода прямо необходимо, ибо на графикѣ водородъ, какъ и другiе галоиды, является послѣднимъ элементомъ нисходящихъ линiй въ концѣ перiодовъ.

Такое заключенiе не вполнѣ основательно, ибо не исключена возможность того, что между водородомъ и гелiемъ будетъ найденъ еще элементъ (ср. В. Нернстъ. Теорет. химiя. 183. 1913).

Точно также нельзя съ увѣренностью считать, что водородъ лежитъ (см. графикъ) въ максимальной точкѣ нулевого перiода, ибо быть можетъ будутъ найдены еще элементы лежащiе выше.

Единственнымъ и вполнѣ непринужденнымъ выводомъ изъ факта нахожденiя водорода на нисходящей линiи можетъ быть одинъ: водородъ занимаетъ на графикахъ такое же мѣсто, что и металлоиды.

Но у водорода, какъ ясно изъ моего графика, имѣется весьма характерная особенность, на которую еще никто не обращалъ вниманiя: значенiе величины $\sqrt{\frac{T_s}{A}}$ у водорода, равное 3,73, по сравненiю съ металлоидами, находящимися на нисходящихъ линiяхъ въ концѣ перiодовъ,—велико, какъ это ясно изъ слѣдующаго сопоставленiя:

	H	N	O	F	P(бѣлый)	P(металл.)	S	Cl	As(мет.)	Se (мет.)
$\sqrt{\frac{T_s}{A}} =$	**3,73**;	2,1;	1,85;	1,73;	3,2;	**5,4**	3,47	2,2	**3,78**	2,5

	Br	Te (металл.)	J
$\sqrt{\frac{T_s}{A}} =$	1,82;	2,38;	1,74.

Изъ этого сопоставленiя сразу бросается въ глаза, что водородъ по значенiю величины $\sqrt{\frac{T_s}{A}}$ приближается къ элементамъ [1],

[1]) Значенiе величины $\sqrt{\frac{T_s}{A}}$ для водорода превосходитъ также и значенiе той же величины для многихъ металловъ съ значительнымъ атомнымъ вѣсомъ, но это вовсе не характерно для водорода, ибо величина $\sqrt{\frac{T_s}{A}}$ для высокоатомныхъ металловъ нерѣдко меньше таковой же для металлоидовъ, напр., для Pb — 1,7.

обладающимъ способностью являться при обычныхъ условіяхъ и въ металлическомъ и металлоидномъ состояніяхъ.

Если сравнить водородъ съ фосфоромъ, то можно заключить, что металлическое состояніе водорода должно быть значительно меньше устойчиво, ибо принявъ во вниманіе, что значеніе величины $\sqrt{\frac{T_s}{A}}$ падаетъ у аналоговъ съ возрастаніемъ атомнаго вѣса, мы должны бы для водорода, въ случаѣ устойчивости его металлическаго состоянія въ обычныхъ условіяхъ, имѣть для величины $\sqrt{\frac{T_s}{A}}$ значительно большее число, чѣмъ имѣемъ фактически.

Въ своихъ соединеніяхъ (см. выше расчетъ ν для соединеній) водородъ, если принять во вниманіе повышеніе температуры его плавленія въ нихъ, будетъ имѣть тотъ же характеръ, что и металлы.

Такимъ образомъ двойственная природа водорода вполнѣ выясняется изъ моего графика.

Въ естественной системѣ элементовъ водородъ долженъ быть поставленъ такъ, что бы его двойственная природа была бы ясно видна.

Послѣ всего сказаннаго можно перейти къ дальнѣйшему объясненію таблицы III: къ **непринужденному** выводу **естественной** системы элементовъ.

Графикъ $\left[A, \sqrt{\frac{T_s}{A}}\right]$ уже самъ по себѣ представляетъ **естественную** систему элементовъ. Это графическое изображеніе системы элементовъ можно сдѣлать еще нагляднѣе, если разрѣзать ломанную линію по періодамъ и поставить ихъ одинъ подъ другимъ такъ, что бы максимальныя точки находились на одной вертикали.

Можно получить еще графическое изображеніе системы, поступивъ слѣдующимъ образомъ: сдѣлать графикъ изъ проволоки, разрѣзать его на періоды и нѣсколько разогнувъ проволоку вставить періоды одинъ въ другой такъ, что бы максимумы находились на вертикальной линіи [1]).

Такіе **графическіе типы** системы элементовъ являются наиболѣе **естественными**, ибо въ нихъ соблюдаются количественныя соотношенія, показывающія насколько элементы одной и той же есте-

---

[1]) Оба графическихъ изображенія будутъ приложены въ большомъ масштабѣ къ моей монографіи.

ственной группы отличаются другъ отъ друга и насколько они приближаются къ элементамъ сосѣднихъ группъ; но конечно, эти **графическіе типы** сложнѣе **типовъ табличныхъ**.

Переходнымъ типомъ между графическими и табличными системами элементовъ является система, начерченная вверху таблицы III; она является упрощеніемъ указаннаго только что графическаго типа, построеннаго путемъ вставленія другъ въ друга отрѣзковъ графика $\left[A, \sqrt{\frac{T_s}{A}}\right]$, отвѣчающихъ періодамъ.

Если сгладить нѣсколько эту систему переходнаго типа и сдвинуть, соотвѣтственнымъ поворотомъ, боковыя крылья, то уже получимъ систему **табличнаго типа**, изображенную внизу таблицы III.

Эта система табличнаго типа лишь въ нѣсколькихъ мѣстахъ отличается отъ таблицы элементовъ, предложенной еще въ 1901 г. Г. Штайгмюллеромъ.

Въ маленькой (всего 3 стр.), но замѣчательной, статьѣ Г. Штайгмюллеръ [1]), совершенно правильно указалъ, что нельзя считать обычныя таблицы элементовъ выраженіемъ **естественной** систематики элементовъ, ибо нахожденіе въ одномъ семействѣ *O* и *Cr*, *F* и *Mn*, *Au* и *Na* ни одинъ объективный химикъ не найдетъ **естественнымъ**.

Исходя изъ факта рѣзкаго скачка свойствъ въ малыхъ періодахъ между *C* и *N* и *Si* и *P*, Г. Штайгмюллеръ попросту растянулъ малые періоды такъ, что бы въ растянутомъ промежуткѣ помѣстились тѣ элементы большихъ періодовъ, которые не имѣютъ аналоговъ въ малыхъ и такимъ простымъ пріемомъ устранилъ многіе недостатки свойственные обычнымъ таблицамъ элементовъ. (Ср. В. Нернстъ. Теорет. Химія 182—183. 1913).

Итакъ изъ графика $\left[A, \sqrt{\frac{T_s}{A}}\right]$ совершенно непринужденно выводятся графическіе, переходные и табличные типы естественной систематики элементовъ.

Остальныя свойства чертежей [2]) таблицы III не требуютъ поясненій.

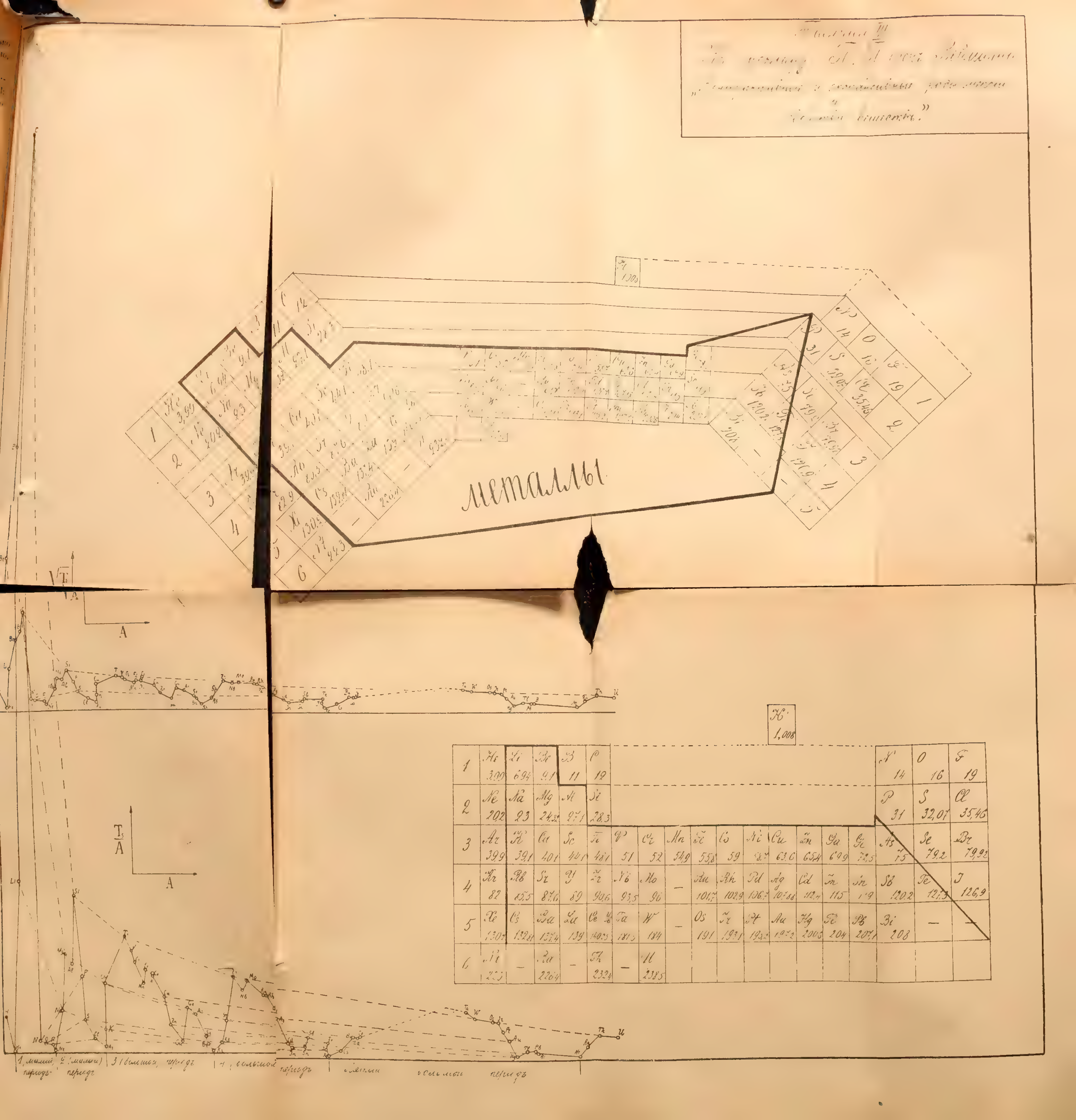
---

[1]) Z. f. physik. Chem., **39**, 245 *(1901)*.

[2]) Чертежи ломанныхъ линій съ координатами:

$$\left[A, r\right] \text{ и } \left[A, \sqrt{\frac{A}{T_s}}\right]$$

будутъ приложены къ моей статьѣ, посвященной общей классификаціи графиковъ свойствъ. Эта статья появится въ ближайшихъ выпускахъ настоя-



H 1,008

1	He 3,99	Li 6,94	Be 9,1	B 11	C 12											N 14	O 16	F 19
2	Ne 20,2	Na 23	Mg 24,32	Al 27,1	Si 28,3											P 31	S 32,07	Cl 35,46
3	Ar 39,9	K 39,1	Ca 40,1	Sc 44,1	Ti 48,1	V 51	Cr 52	Mn 54,9	Fe 55,8	Co 59	Ni 58,7	Cu 63,6	Zn 65,4	Ga 69,9	Ge 72,5	As 75	Se 79,2	Br 79,92
4	Kr 82	Rb 85,5	Sr 87,6	Y 89	Zr 90,6	Nb 93,5	Mo 96	—	Ru 101,7	Rh 102,9	Pd 106,7	Ag 107,88	Cd 112,4	In 115	Sn 119	Sb 120,2	Te 127,5	J 126,9
5	Xe 130,7	Cs 132,81	Ba 137,4	La 139	Ce Yb 140,25	Ta 181,5	W 184	—	Os 191	Ir 193,1	Pt 195,2	Au 197,2	Hg 200,6	Tl 204	Pb 207,1	Bi 208	—	—
6	Nt 222	—	Ra 226,4	—	Th 232,4	—	U 238,5											

Періодическая измѣнчивость съ прогрессивнымъ возрастаніемъ атомнаго вѣса установлена уже давно для очень многихъ свойствъ; однако попытки установить въ этой области какія либо количественныя зависимости, какъ совершенно справедливо пишетъ (1913 г.) Вальтеръ Нернстъ [1]), надо считать безрезультатными.

Причина этому теперь понятна, ибо съ атомно-кинетической точки зрѣнія изучаемыя свойства являлись сложными и потому уловить количественную связь съ положеніемъ элемента въ періодической системѣ было очень трудно.

Но какъ только удалось мнѣ установить періодическія измѣненія такой первоначальной, простѣйшей, величины какъ скорость атомовъ при температурѣ плавленія, то сразу выяснились количественныя зависимости и для цѣлаго ряда болѣе сложныхъ, съ атомно-кинетической точки зрѣнія, свойствъ.

Изложенію части [2]) этихъ количественныхъ соотношеній и былъ посвященъ мой докладъ.

Зная A, T_S и положеніе элемента въ періодической системѣ мы теперь можемъ опредѣлить значеніе величинъ многихъ свойствъ при температурѣ плавленія, а зная температурные коэффиціенты этихъ свойствъ и при любой температурѣ.

Для точнаго вычисленія значенія величинъ свойствъ элементовъ и ихъ соединеній необходимо вводить поправки въ виду векторіальнаго характера контрактивной объемной энергіи.

Разработка этого вопроса, вопроса о „приведеніи" различныхъ пространственныхъ рѣшетокъ къ простой кубической, задерживаетъ окончаніе моей работы, хотя эта разработка и успѣшно идетъ впередъ.

Во всякомъ случаѣ и теперь ясно, что періодическій законъ Менделѣева становится количественнымъ закономъ, закономъ чрезвычайной важности одинаково какъ для химика, такъ и для физика.

шаго журнала; здѣсь же замѣчу, что ломанныя линіи съ координатами:

$$\left[A, \sqrt{\frac{T_s}{A}}\right] \text{ и } \left[A, \sqrt{\frac{A}{T_s}}\right]$$

являются главными типами графиковъ свойствъ.

[1]) Теорет. Химія. 7 изд., 188 *(1913)*.

[2]) Остальное будетъ приведено въ моей монографіи.

ТОМЪ XXIV.

№ 3.

ПРОТОКОЛЪ

ЗАСѢДАНІЯ ОТДѢЛЕНІЯ ХИМІИ

Р. Ф.-Химическаго Общества

5-го марта 1915 года.

Подъ редакціей **Л. А. Чугаева.**

Предсѣдательствуетъ А. А. Яковкинъ, Предсѣдатель Отдѣленія.

Предсѣдательствующій сообщаетъ, что М. С. Вревскій, С. В. Лебедевъ, З. А. Погоржельскій, Н. А. Пушинъ и В. Е. Тищенко снимаютъ свою кандидатуру на должность дѣлопроизводителя.

Закрытой баллотировкой дѣлопроизводителемъ избирается Л. А. Чугаевъ.

Членами О-ва по Отд. Химіи

Предложены:	Предлагаютъ:
Бузниковъ Владиміръ Іаковичъ, инженеръ-технологъ, пом. зав. отд. орг. химіи центр. лаб. военнаго вѣдомства.	Л. Лялинъ, О. Филиповъ, В. Измаильскій.
Петровъ Михаилъ Кузмичъ, производитель работъ отд. орг. химіи центр. лаб. военнаго вѣдомства.	Тѣ-же

Морозовъ Николай Ивановичъ, практикантъ лаб. физической химіи Горнаго Ин-та.	П. ф.-Веймарнъ, З. Погоржельскій, А. Алексѣевъ.
Аносовъ Викторъ Яковлевичъ, практикантъ лаб. физической химіи Горнаго Ин-та.	Тѣ-же.
Григорьева Анна Васильевна, пом. зав. молочно - хозяйственной лаб. въ г. Барнаулѣ.	П. Теару, Г. Пигулевскій, А. Кирпичевъ.
Харитонова Маргарита Васильевна, лаб. Стебутовскихъ С.-Хоз. Курсовъ.	К. Дебу, Е. Опель, Н. Сакара.
Заозерскій Иванъ Николаевичъ.	И. Каблуковъ, Г. Волконскій. Н. Демьяновъ.
Гриндель Михаилъ Александровичъ, асс. химич. лаб. Московскаго С.-Хоз. Ин-та.	Тѣ-же.
Янулянисъ Сергѣй Амвросіевичъ.	Тѣ-же.
Танцевъ Николай Викторовичъ, асс. химич. лаб. Московскаго С.-Хоз. Ин-та.	Тѣ-же.
Ковалевская Екатерина Ѳедоровна, прив.-доцентъ Женскаго Мед. Ин-та, лаб. Петроградскаго Полетехн. Ин-та.	Н. Шлезингеръ, В. Вальгисъ Н. Пушинъ.

Закрытой баллотировкой членами О-ва по Отд. Химіи избраны: В. А. Рекшинскій, А. С. Каблуковъ, С. М. Максимовичъ, А. А. Шмидтъ, Н. Н. Харзѣевъ, С. М. Романовъ, И. Я. Кабачникъ, Д. П. Маноевъ.

Сдѣланы сообщенія:

21) П. П. Лазаревъ. Объ одномъ возможномъ методѣ изученія распредѣленія скоростей движенія молекулъ въ газѣ.

Докладчикъ указавъ на ранѣе сдѣланныя попытки лорда Релея заключить о распредѣленіи скоростей въ газѣ изъ расширенія спектральныхъ линій, показалъ, что о томъ же распредѣленіи можно получить представленіе изъ явленій охлажденія совершеннаго газа при выпусканіи его въ теченіе короткихъ промежутковъ времени въ пустоту.

22) А. Е. Чичибабинъ. Синтезы съ помощью ацетилена.

23) Н. А. Бубновъ. О свободномъ кислородѣ надъ конусомъ раздѣленнаго углеводороднаго пламени.

Рядъ анализовъ надъ конусомъ раздѣленнаго углеводороднаго пламени показалъ, что въ междуконусномъ пространствѣ на ряду съ продуктами водянаго газа присутствуетъ и свободный кислородъ, количество коего достигаетъ при извѣстныхъ условіяхъ $2^0/_0$. Это количество превосходитъ то, которое вычисляется изъ диссоціаціи угольной кислоты, принявъ максимально вѣроятную температуру въ пламени. Расхожденіе особенно рѣзко на примѣрѣ болѣе холодныхъ пламенъ. Количество кислорода по опытамъ зависитъ отъ степени совершенства горѣнія, увеличиваясь съ приближеніемъ къ болѣе полному сгоранію (голубые конусы). Вмѣстѣ съ тѣмъ кислородъ обнаруживается далеко неравномѣрно въ мѣстахъ близлежащихъ конусу: при горѣніи тяжелыхъ углеводородовъ количество его увеличивается по мѣрѣ перехода отъ верхушки конуса къ его нижнему боковому краю, и обратное наблюдается въ случаѣ метановодороднаго пламени. Это можетъ служить указаніемъ на связь явленія съ отмѣченной въ прошломъ докладѣ разницей углеродныхъ содержаній. Объяснить присутствіе кислорода распадомъ эндотермическихъ соединеній какъ H_2O_2 или O_3 не представляется возможнымъ, т. к. ни опытныя наблюденія, ни термодинамическія соображенія не даютъ тому повода.

Остается слѣдовательно признать, что реакціи $H_2 + \frac{1}{2}O_2$, $CO + \frac{1}{2}O_2$ еще не завершились, и равновѣсіе водянаго газа является только приближеннымъ. Если же, сообразуясь съ установленнымъ взглядомъ разсматривать его установившимся, придется допустить, что скорости двухъ вышенаписанныхъ реакцій значительно уступаютъ скорости перемѣщенія кислорода въ результирующей реакціи

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2.$$

24) Н. С. Курнаковъ и С. И. Перельмутеръ. Внутреннее треніе двойныхъ системъ, содержащихъ хлорное олово и сложные эфиры одноосновныхъ кислотъ.

Изотермы 25°—75° внутренняго тренія жидкихъ смѣсей хлорнаго олова съ сложными эфирами кислотъ муравьиной, уксусной, норм. масляной, бензойной, представляютъ непрерывныя кривыя съ характерными максимумами въ области 33,3—$40^0/_0$ мол. $nSCl_4$. Коэфиціенты вязкости въ максимальныхъ точкахъ этило-

выхъ эфировъ муравьиной ($\eta_{30} = 0,57832$, $\eta_{50} = 0.16758$) и уксусной ($\eta_{25} = 0,50318$, $\eta_{70} = 0,11247$) кислотъ отвѣчаютъ для изслѣдованныхъ температуръ постоянному отношенію молекулъ хлорнаго олова и эфира = 1 : 2 (33,3% мол. $SnCl_4$) и указываютъ на существованіе соединеній общаго типа $SnCl_4 . 2A$ (A = молекула эфира) въ жидкой фазѣ. Для кислотъ масляной и бензойной максимумы изотермъ являются болѣе плоскими и обнаруживаютъ при повышеніи температуры отъ 25° до 70° смѣщеніе въ сторону хлорнаго олова (при масляной к. съ 34,5% до 36% и при бензойной к. съ 37,5% до 40% мол. $SnCl_4$), что слѣдуетъ поставить въ связь съ болѣе значительной диссоціаціей соотвѣтствующихъ соединеній $SnCl_4 . 2A$. Въ согласіи съ данными вискозиметріи находятся анализы Пфейффера, выдѣлившаго твердый продуктъ сочетанія бензойно-этиловаго эфира съ хлорнымъ оловомъ

$$SnCl_4 . 2C_6H_5 . COOC_2H_5$$ [1]).

Такимъ образомъ вискозиметрическій анализъ жидкихъ растворовъ позволяетъ предвидѣть составъ твердыхъ соединеній, которыя кристаллизуются при охлажденіи двойныхъ системъ.

25) Н. С. Курнаковъ и М. А. Жернаковъ. Внутреннее треніе системы: бромное олово — уксусноэтиловый эфиръ.

Въ этой системѣ можно прослѣдить съ особой наглядностью значительныя перемѣщенія максимума вязкости въ сравнительно небольшомъ температурномъ интервалѣ (отъ —5° до +40°).

На изотермахъ внутренняго тренія максимальная точка появляется около 40° и съ пониженіемъ температуры передвигается по направленію къ ординатѣ опредѣленнаго соединенія $SnBr_4 . 2CH_3 . COOC_2H_5$ (66,7% мол. эфира), которое кристаллизуется при охлажденіи жидкости. При —5° максимальная величина $\eta = 0,1632$ соотвѣтствуетъ 62% мол. эфира. Такимъ образомъ перемѣщеніе максимума вязкости въ данной системѣ доставляетъ возможность впервые опредѣлить видъ изохоры диссоціаціи бинарнаго соединенія въ жидкой средѣ.

26) Е. Е. Вурцель. Дѣйствіе эманаціи радія на амміакъ.

Это изслѣдованіе произведено по тому же методу, по которому произведено изслѣдованіе дѣйствія эманаціи радія на сѣрнистый водородъ. Реакція протекала въ стеклянныхъ баллонахъ, емкостью отъ 13,53 до 42,92 сс. Давленіе варіировало отъ 2,184 до 7,420 ат.; температура отъ 18° до 315°. Получены слѣдующіе результаты:

---

[1] Ann. Chem. **376** *(1910)*, 303.

1) При одинаковыхъ внѣшнихъ условіяхъ, количество разложеннаго вещества пропорціонально количеству эманаціи въ теченіе всего процесса. Оно выражается ур-іемъ $\frac{dv}{dt} = K'Q^0e^{-\lambda t}$, оттуда общій объемъ разложеннаго газа

$$v = \int_{t=0}^{t=\infty} K'Q^0e^{-\lambda t}\,dt = \frac{K'Q^0}{\lambda}.$$

2) Константа K' зависитъ отъ размѣровъ пріемника и давленія. Зависимость эта выражается эмпирической формулой

$$K = K'\left(\frac{1}{1 - \frac{2{,}64}{Rp}}\right),$$

т. е. давленіе дѣйствуетъ также, какъ и линейное увеличеніе размѣровъ пріемника. Въ связи съ закономъ Брагга, помимо самой формы кривой, это обстоятельство указываетъ, что давленіе не оказываетъ вліянія на механизмъ реакціи, а вліяетъ исключительно на поглощеніе энергіи α лучей.

3) Съ температурой значеніе K растетъ.

T	18°		108°		220°		315°
$\frac{K}{\lambda}$	287		586		871		943
$\frac{\Delta K}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\lambda}$		3.33		2.54		0.75	

4) Во всѣхъ случаяхъ, выдѣленный газъ имѣлъ составъ $N_2 + 3H^2$.

27) Е. Е. Вурцель. Дѣйствіе эманаціи радія на закись азота и на угольную кислоту.

Дѣйствіе эманаціи радія на закись азота сложнѣе, чѣмъ на H_2S и NH_3. Продуктами разложенія являются азотъ, кислородъ и двуокись азота. Константа $\frac{K}{\lambda}$ не остается постоянной въ теченіе опыта. Для примѣра приведу данныя двухъ опытовъ.

$Q_0 = 0{,}050$.						$Q_0 = 0{,}058$.					
Объемъ баллона 41 куб. сант.						Объемъ баллона 41 куб. сант.					
T	$t°$	U_{N_2O}	$N°/_0$	P	$\frac{K}{\lambda}$	T	$t°$	U_{N_2O}	$N°/_0$	P	$\frac{K}{\lambda}$
16,55	18°	2,86	91,3	1,58	728	15,9	18°	3,30	92,2	1,59	745
29,8	18°	3,96	96,5	1,50	680	32,4	−78°	6,12	90,1	1,47	879
43,5	18°	3,97	97,1	1,40	632	21,8	18°	2,37	96,0	1,36	581
30,15	18°	1,99	98,6	1,33	616	23,9	220°	2,52	97,5	1,30	740
21,40	18°	1,28	98,6	1,51	652	19,1	−78°	1,80	91,0	1,21	818
19,6	220°	0,98	98,5	1,48	808	27,3	18°	1,52	98,0	1,17	591

Образованіе N_2O_4 можно всего скорѣе приписать вторичной реакціей между N_2, O_2, или N_2O. Въ свою очередь, N_2O_4, оставаясь въ баллонѣ при эвакуаціи N_2 и O_2, задерживаетъ реакцію, какъ это видно изъ послѣдовательнаго паденія $\frac{K}{\lambda}$. Конденсаціей N_2O_4 на стѣнкахъ баллона можно объяснить, что при $-78°$ K больше, чѣмъ при $+18°$.

При 220°, K увеличивается на $23°/_0$—$27°/_0$.

CO_2, при обыкновенныхъ условіяхъ, разлагается подъ дѣйствіемъ эманаціи только въ ничтожныхъ количествахъ, точный анализъ выдѣлившихся газовъ оказался невозможенымъ.

28) Е. Е. Вурцель. О вѣроятномъ механизмѣ реакцій, происходящихъ подъ дѣйствіемъ радіоактивныхъ веществъ.

Необходимо отбросить предположеніе объ эквивалентности химическихъ реакцій происходящихъ подъ дѣйствіемъ α лучей и іонизаціи, произведенной тѣми же лучами за то же время. Такъ какъ количество іоновъ, образованныхъ за одну кюри-секунду эманаціи, равно $5{,}88 \,.\, 10^5 \,.\, 3{,}4 \,.\, 10^{10}$, то упомянутому предположенію соотвѣтствовало бы

$$\frac{K}{\lambda} = \frac{3{,}4 \,.\, 10^{10}\, 5{,}88\, 10^5 \,.\, 3600 \,.\, 133.33}{2{,}72 \,.\, 10^{19}} = 354 \text{ куб. с.}$$

полученныя же величины зничительно разнятся отъ этого объема.

Такъ какъ α частица RaC вылетаетъ со скоростью $1,65 . 10^9 \frac{см.}{сек.}$ и, по окончаніи своего пробѣга, сохраняетъ только 0,25 своей скорости, то расчетъ показываетъ, что встрѣченная частица получаетъ энергію, превышающую въ 60 разъ среднюю энергію кинетическаго движенія молекулъ. Можно предположить, что химическое дѣйствіе въ этомъ случаѣ аналогично дѣйствію мѣстной очень высокой температурѣ. Это предположеніе не согласуется однако съ наблюденіями надъ термическимъ коэффиціентомъ реакціи разложенія амміака. Послѣдній уменьшается, вмѣсто того чтобы расти въ геометрической прогрессіи.

Вѣроятнѣе всего предположить, что распаденіе частицъ происходитъ подъ дѣйствіемъ прямого толчка α частицы. При достаточно малой устойчивости соединенія и достаточно высокой температурѣ могутъ разложиться всѣ встрѣченныя частицы. Этому предположенію отвѣчаетъ

$$\frac{K}{\lambda} = \frac{(4{,}23 . + 4{,}83 + 7{,}06) . 10^5 . 3600 . 133{,}33}{2{,}72 . 10^{19}} = 970.$$

Къ этому предѣлу близко подходятъ полученныя данныя.

29) Е. Е. Вурцель. По поводу замѣтки О. Шейера „О дѣйствіи эманаціи радія на гремучую смѣсь".

Въ четырехъ опытахъ, пользуясь баллонами различной величины и работая подъ различнымъ давленіемъ, авторъ замѣтки получилъ отношеніе вступившихъ въ реакцію молекулъ къ образовавшимся за тотъ же промежутокъ парамъ іоновъ равнымъ 5.60, 5.46, 5.40 и 5.57.

Авторъ расчитывалъ іонизацію, пользуясь работою Дюана о іонизаціи въ замкнутыхъ конденсаторахъ. При этомъ не приняты въ расчетъ ни измѣненіе въ распредѣленіи радіоактивнаго осадка, ни разница въ давленіи, а также допущены ошибки въ подсчетахъ. Докладчикъ, пересчитавъ данныя Шейера, нашелъ отношенія 4.73, 3.10, 3.37, 1.76, среднее 3.25, что соотвѣтствуетъ $\frac{K}{\lambda} = 1150$ — число близкое къ найденнымъ для другихъ соединеній.

Дѣлопроизводитель доводитъ до свѣдѣнія членовъ Отдѣленія, что по постановленію Отдѣленія лица, желающія сдѣлать сообщеніе въ засѣданіи Отдѣленія, должны **до составленія повѣстки (т. е. не позже**

9 час. вечера воскресенія, предшествующаго засѣданію) *представить краткій рефератъ для напечатанія въ протоколахъ Отд.*

Лица, не представившія реферата къ означенному сроку, лишаются права дѣлать сообщенія.

Рефератъ не долженъ превышать **20 строкъ** *или* **150—160 словъ.** *Рефераты большаго объема дѣлопроизводитель вынужденъ будетъ* **сокращать.**

Рефераты должны доставляться въ совершенно готовомъ для печати видѣ, согласно требованіямъ, установленнымъ Совѣтомъ Отдѣленія. Не удовлетворяющіе этимъ требованіямъ рефераты печататься **не будутъ.**

Заявленія о докладахъ, а равно рукописи рефаратовъ слѣдуетъ направлять **въ Химическую Лабораторію Университета** *на имя дѣлопроизводителя или его помощника.*

Протоколы засѣданій Отдѣленія Химіи Императорскаго Общества Любителей Естествознанія, Антропологіи и Этнографіи.

Протоколъ 195-го засѣданія, происходившаго 10-го декабря 1914 г.

Предсѣдательствуетъ В. С. Гулевичъ.

Дѣлаются сообщенія:

1) А. Е. Чичибабинъ и Б. А. Раззареновъ. Нитрованіе α-аминопиридина.

2) А. Е. Чичибабинъ и М. Д. Рязанцевъ. Діазатированіе и діазореакціи α-аминопиридина.

3) А. Е. Чичибабинъ, П. А. Мошкинъ и А. Богдасарьянцъ. Синтезы съ помощью ацетилена.

Читается постановленіе Совѣта Общества объ установленіи порядка избранія въ почетные, непремѣнные и дѣйствительные члены Общества и въ члены Отдѣленія.

Въ члены Отдѣленія предлагается Н. И. Червяковъ.

Протоколъ 196-го засѣданія, происходившаго 21-го января 1915 года.

Предсѣдательствуетъ В. С. Гулевичъ.

Открывая засѣданіе предсѣдатель сообщаетъ о телеграммѣ, посланной отъ имени Отдѣленія, съ выраженіемъ соболѣзнованія вдовѣ Николая Александровича Умова и предлагаетъ Отдѣленію

почтить вставаніемъ память почившаго, что и принимается Отдѣленіемъ.

Дѣлаются сообщенія:

1) Г. К. Деккеръ. Объ антрантренѣ, новомъ членѣ ряда $C_{4+6n}H_{6+2n}$, спаянныхъ ароматическихъ углеводородовъ.

2) А. Е. Чичибабинъ. Полученіе γ-производныхъ при амидированіи пиридиновыхъ основаній.

3) А. Е. Чичибабинъ и П. Ѳ. Рюминъ. Катализъ при синтезѣ гомологовъ пиридина по Ладенбургу.

Въ члены Отдѣленія избирается Н. И. Червяковъ.

Протоколъ 197-го засѣданія, происходившаго 18 февраля 1915 года.

Предсѣдательствуетъ В. С. Гулевичъ.

Дѣлаются сообщенія:

1) П. П. Лазаревъ. Объ іонной теоріи возбужденія.

2) Н. А. Розановъ. Къ вопросу объ изомеризаціи циклическихъ соединеній.

Установленъ фактъ изомеризаціи циклическихъ соединеній при дѣйствіи $AgNO_2$ на іодиды, причемъ опытами доказано, что изомеризація циклическихъ спиртовъ при дѣйствіи на холоду іодистоводородной кислоты можетъ быть задержана. Явленіе изомеризаціи, какъ это видно изъ работъ Н. Я. Демьянова и Н. М. Кижнера, заключается въ томъ, что кольцо безъ боковой цѣпи изомеризуется въ циклъ съ меньшимъ количествомъ углеродныхъ атомовъ и кольцо съ боковой цѣпью изомеризуется въ циклъ съ большимъ количествомъ углерода. Доказанъ слѣдующій переходъ:

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH_2 \\ | \\ CH_2 - CH_2 \end{array} \!\!\!>\! CHJ \xrightarrow{(AgNO_2)} \begin{array}{l} CH_2 - CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 - C \end{array}\!\!\! \begin{array}{l} \diagup NO_2 \\ \\ \diagdown CH_3 \end{array}.$$

Установленъ фактъ изомеризаціи и при дѣйствіи щавелевой кислоты на циклопентилкарбинолъ; полученъ углеводородъ C_6H_{10} съ шестичленнымъ кольцомъ.

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH_2 \\ | \\ CH_2 - CH_2 \end{array} \!\!\!>\! CH - CH_2OH \xrightarrow{-H_2O} \begin{array}{l} CH_2 - CH_2 - CH \\ | \qquad\qquad\quad \| \\ CH_2 - CH_2 - CH \end{array}.$$

3. Н. А. Розановъ. Уплотненіе дикетоновъ съ діаминами. Получено семичленное гетероциклическое соединеніе при дѣйствіи

ацетилацетона и метилацетилацетона на этилендіаминъ. Структура полученныхъ соединеній еще не установлена. Предполагая энольную формулу ацетилацетона, полученнымъ соединеніямъ можно подобно пиразоламъ, придать такое строеніе

$$1)\quad \begin{array}{rcl} CH_3 - & C & - NH \\ & \| & \quad | \\ & \| & \quad CH_2 \\ & CH & \quad | \\ & | & \quad CH_2 \\ & | & \quad | \\ CH_3 - & C & = N \end{array} \qquad\qquad 2)\quad \begin{array}{rcl} CH_3 - & C & - NH \\ & \| & \quad | \\ & \| & \quad CH_2 \\ CH_3 - & C & \quad | \\ & | & \quad CH_2 \\ & | & \quad | \\ CH_3 - & C & = N \end{array} .$$

Секретарь Отдѣленія Химіи А. Степановъ.

ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ.

Валентность элементовъ и комплексныя соединенія.

Г. Поварнина.

(Окончаніе).

Комплексы платины.

Эти соединенія — наиболѣе слабое мѣсто въ построеніяхъ Вернера. Какъ схемы комплексовъ соотвѣтствующихъ солямъ закиси въ отдѣльныхъ случаяхъ вызываютъ справедливыя возраженія, такъ и комплексы, производимые отъ четырехзначной платины кажутся какъ бы втиснутыми въ рамки теоріи.

Плато-комплексы. Мы имѣли уже случай упоминать, что идея расположенія атомовъ по угламъ квадрата, использованная Вернеромъ для построенія платокомплексовъ, не можетъ быть признана удачной изъ общихъ соображеній, такъ какъ тетраэдръ статически болѣе устойчивъ, чѣмъ квадратъ.

Родоначальницей платокомплексовъ является хлористая платина $PtCl_2$, коей строеніе несомнѣнно Cl — Pt — Cl. Строеніе платоамминовъ и другихъ болѣе простыхъ комплексовъ, производимыхъ отъ нея, если исходить изъ нашихъ положеній, не представитъ затрудненій:

Платотетрамминъ:	$Cl(NH_3)_2$ ∴∴ Pt ∴∴ $(NH_3)_2Cl$
Платотріамминъ:	$Cl(NH_3)_2$ ∴∴ Pt ∴∴ $(NH_3 . Cl)$
Платомоноамминъ:	$(ClNH_3)$ ∴∴ Pt<(Cl, Cl)>K
Тетрахлорплатоводородная кислота:	$H(Cl)_2$ ∴∴ Pt ∴∴ $(Cl)_2H$.

Соль Магнуса. Теоретическій интересъ представляетъ строеніе такъ наз. соли Магнуса, служащей для полученія одного изъ наиболѣе интересныхъ комплексовъ платины — именно — β — платодіаммина. Соль эта получается при дѣйствіи платотетрамминъ-хлорида на хлороплатинитъ калія, а также при дѣйствіи на тетрахлороплатоводородную кислоту избыткомъ амміака, при чемъ прежде всего очевидно образуется хлороплатинитъ аммонія. Сопоставляя схемы хлороплатинита и тетраммина мы могли бы думать съ перваго взгляда, что реакція идетъ послѣ отщепленія 2 молей

```
   ...Cl\          /H-----NH2...
   :     \>K  Cl<             :
   :     /Cl/      \H-----NH2\ :
  Pt<                        >Pt
   :     \Cl\      /H-----NH2/ :
   :          >K  Cl<          :
   :...Cl/          \H-----NH2...
```

KCl въ сторону прямого соединенія Cl и H. Однако, противъ такого взгляда говоритъ появленіе четырехъ октоцикловъ. Поэтому, имѣя въ виду правило появленія устойчивыхъ стереохимическихъ формъ, мы должны будемъ придать соли Магнуса слѣд. строеніе,

```
     /H-----NH2\       /Cl\       /NH2-----H\
  Cl<            >Pt<       >Pt<              >Cl
     \H-----NH2/       \Cl/       \NH2-----H/
```

допуская возможность появленія другого изомера.

```
                         /H\
                      Cl/   \NH2
                      :      :
     /H-----NH2\      :      :    /Cl\
  Cl<            >Pt<         Pt<      >H
     \H-----NH2/      \Cl/        \NH2/
```

Дѣйствительно, по частному сообщенію Л. А. Чугаева, второй изомеръ имѣется (желтая соль); теорія Вернера безъ спеціальныхъ допущеній его не предусматриваетъ.

Платодіаммины.. Уже Копо [1]) замѣчаетъ, что теорія Вернера не объясняетъ въ этихъ соединеніяхъ способности оса-

---

[1]) Муассанъ. Tr. Ch. Min., V.

ждать хлоръ дѣйствіемъ Ag; Урбенъ и Сенешаль [1]) склонны поэтому придать имъ координаціонное число 2 (вопреки теоріи Вернера), а изомеры считать аллотропическими модификаціями. Такимъ образомъ спорный характеръ соединеній несомнѣненъ, тѣмъ болѣе, что теорія Вернера не связываетъ ихъ съ исходными для ихъ полученія продуктами.

Платодіамминъ хлориды имѣютъ слѣд. общія свойства: 1) обмѣниваютъ весь галоидъ подъ дѣйствіемъ солей серебра и кислотъ, кромѣ H_2SO_3; H_2SO_3 обмѣниваетъ лишь одинъ атомъ хлора; 2) присоединяя хлоръ переходятъ въ платіаммины. 3) присоединяя амміакъ переходятъ въ тетраммины. α-Платодіамминъ получается при нагрѣвѣ платотетраммина и переходитъ обратно въ платотетрамминъ при нагрѣвѣ съ амміакомъ. При дѣйствіи бисульфитовъ даетъ простой обмѣнъ галоида. Реакцію образованія этой соли можно было бы представить себѣ такъ:

```
  H-----NH2       NH2-----H
Cl<          >Pt<           >Cl  ->  2NH3 + (NH3Cl) ..... Pt ..... (NH3Cl).
  H-----NH2       NH2-----H
```

Однако, противъ формулы

```
     Cl        Cl
H<        >Pt<       >H
     NH2       NH2
```

говоритъ фактъ обмѣна галоида на другіе іоны, въ силу чего можно думать, что строеніе этой соли могло бы быть представлено иначе — именно согласно слѣд. схемѣ,

```
H ···· NH ···· H
:      |       :
Cl     Pt      Cl
:      |       :
H ···· NH ···· H
```

объясняющей всѣ факты относительно этой соли; не полное дѣйствіе H_2SO_3 — какъ слабой кислоты — можетъ быть объяснено именно этой слабостью кислоты: кольца, получающіяся въ этомъ соединеніи вообще диссоціируютъ труднѣе обычныхъ колецъ съ двумя амміаками. Слѣдуетъ замѣтить, что пиридинъ — замѣщенное построится аналогично:

---

[1]) l. c., 229, 232.

```
CH ····· CH ····· CH
|                 |
CH ——— N ——— CH
:       |         :
Cl      Pt        Cl
:       |         :
CH ——— N ——— CH
|                 |
CH ····· CH ····· CH
```

если имѣть въ виду, что углеродъ въ извѣстныхъ случаяхъ [ср. выше $N(CH_3)_4Cl$] можетъ быть электроположителенъ.

β-платоамминъ хлоридъ получается при простомъ кипяченіи соли Магнуса.[1]). Въ отличіе отъ предыдущаго, онъ съ сульфитами даетъ не простые продукты замѣщенія, а болѣе сложные комплексы. Разложеніе соли Магнуса можно представить такъ

```
   H ···· NH2        Cl         NH2 ····· H                      NH2 ···· H
Cl<            >Pt<    >Pt<                >Cl  →  2Cl — Pt<               >Cl
   H ···· NH2        Cl         NH2 ····· H                      NH2 ···· H
```

Въ получающемся платоамминѣ хлоръ, связанный съ платиной, мало іонизированъ, но вообще говоря къ іонизаціи склоненъ, ибо лишь связь этого атома съ Pt и NH_3 ослабляетъ іонизацію. Если имѣть это въ виду, всѣ свойства соли объясняются; строеніе же сульфитъ—комплексовъ типа

$$\left[Pt\begin{matrix}(NH_3)_2\\(SO_3 . Ag)_2\\SO_3\end{matrix}\right]Ag_2$$

можно представить себѣ слѣд. схемой,

```
                  H ···· NH2          NH2 ···· H
      O                        >Pt<                 O
Ag<      >S ————————— O               O ——— S<        >Ag
      O    :                                :   O
Ag — O ····················· S ··················· O — Ag
                             ||
                             O
```

объясняющей и іонизацію комплекса и связь его съ платодіамминомъ (хотя изомеровъ здѣсь можетъ быть нѣсколько и для строенія

[1]) Согласно Urbain-Sénéchal. По частному сообщенію Л. А. Чугаева дѣло здѣсь кажется не такъ просто. Однако, выводы наши отъ этого не мѣняются.

ихъ у насъ мало данныхъ). Вполнѣ понятно, что строеніе β-платодипиридинъ деривата при нашихъ допущеніяхъ должно быть:

CH — CH
HC CH
N — CH
Cl — Pt Cl
N — CH
HC CH
CH — CH

На реакціяхъ пиридинъ и амминъ-дериватовъ Вернеръ строитъ свою теорію cis-trans изомеріи. Мы должны наблюдаемую разницу объяснять въ связи съ предположеннымъ нами строеніемъ платодіамминовъ.

При дѣйствіи пиридина на α- и β-діаммины слѣдуетъ ждать различныхъ аналоговъ тетрамминовъ:

α-платодіамминъ

H — NH — H
Cl Pt Cl + 2Py = Cl NH_3 Py Pt NH_3 Pt Cl
H — NH — H

β-платодіамминъ

Cl NH_3 NH_3 Pt — Cl + 2Py = Cl NH_3 NH_3 Pt Py Py Cl

При дѣйствіи на платодипиридинъ-замѣщенные амміака должны получиться тѣ же соединенія. Это наблюдается и въ дѣйствительности. Если полученные аналоги тетрамминовъ нагрѣвать, половина основаній отщепляется. При этомъ дериватъ полученный изъ β-діаммина даетъ смѣшанный пиридинъ-амминъ, что и понятно:

Cl NH_3 NH_3 Pt NH_3 Py Cl →

H — NH — H
Cl Pt Cl
CH — N — CH
CH — CH — CH

что касается производнаго α-діаммина, то онъ даетъ смѣсь пиридин-и аммин-замѣщенныхъ, что также понятно отчасти [1]):

$$Cl\langle{}^{NH_3}_{Py}\rangle Pt\langle{}^{NH_3}_{Py}\rangle Cl \rightarrow NH_3 - \overset{Cl}{\underset{Cl}{Pt}} - NH_3 \quad Py - \overset{Cl}{\underset{Cl}{Pt}} - Py$$

Такимъ образомъ, наша гипотеза, позволяя объяснить факты о платодіамминахъ, имѣетъ преимущество передъ Вернеровской дополнительной гипотезой о cis-trans изомеріи въ плоскости и обращаетъ аргументъ за эту изомерію въ свою пользу.

Мы не станемъ перечислять остальныхъ фактовъ о платокомплексахъ въ освѣщеніи нашей гипотезы; замѣтимъ только, что плати-водородная кислота, которую Урбенъ и Сенешаль изображаютъ какъ

$$\left[Pt \begin{matrix} O \\ (H_2O)_2 \end{matrix}\right],$$

имѣетъ вѣроятно слѣд. строеніе

$$H - O - Pt\langle{}^{OH}_{OH}\rangle H.$$

Переходимъ къ комплексамъ четырехзначной платины.

Платикомплексы. Если координаціонное число въ соляхъ закиси платины связано еще съ значностью платины—по крайней мѣрѣ внѣшне, если то же имѣетъ мѣсто и въ случаѣ комплексовъ трехзначнаго кобальта,—платикомплексы не даютъ этой аналогіи. Имѣя въ виду, что координаціонное число есть лишь выраженіе стереоформы комплекса, мы—стоя на точкѣ зрѣнія періодическаго закона, должны допустить, что въ платикомплексахъ, имѣющихъ координаціонное число 6, имѣются какъ ординарныя, такъ и полярныя связи согласно схемѣ

$$\cdots Pt\langle \; ,$$

[1]) Слѣдуетъ ждать въ смѣси и нѣкотораго количества смѣшанной соли; въ случаѣ же α-діамминовъ только эта послѣдняя и можетъ получиться.

при чемъ, очевидно, ординарныя связи такъ же, какъ и полярныя связи направлены къ вершинамъ октаэдра. Имѣя это въ виду, мы и строимъ платикомплексы. Замѣтимъ, что въ виду металлическаго характера платины нѣкоторыя изъ атомовъ, присоединенныхъ на ординарныя связи, должны диссоціировать; такъ какъ въ растворахъ циклы могутъ и не представлять собой стереоформъ — эти послѣднія обнаруживаются не такъ легко.

Платигексаммины. Пользуясь только что приведеннымъ соображеніемъ, мы строимъ простѣйшій платигексамминъ по слѣд. схемѣ, въ коей два амміака связаны съ платиной ординарной

```
                       H ···· Cl
                       :       :
                      NH ···· H
                    ⁄
Cl(NH3)2 ::::: Pt
                    \
                      NH ···· H
                       :       :
                       H ···· Cl
```

связью, какъ мы уже допускали въ случаѣ α-платодіамминовъ. Такъ какъ октаэдръ допускаетъ cis-trans изомерію—здѣсь слѣдуетъ ждать подобныхъ изомеровъ. Приводимъ пространственную транскрипцію обоихъ предполагаемыхъ изомеровъ. (Фиг. 9—10).

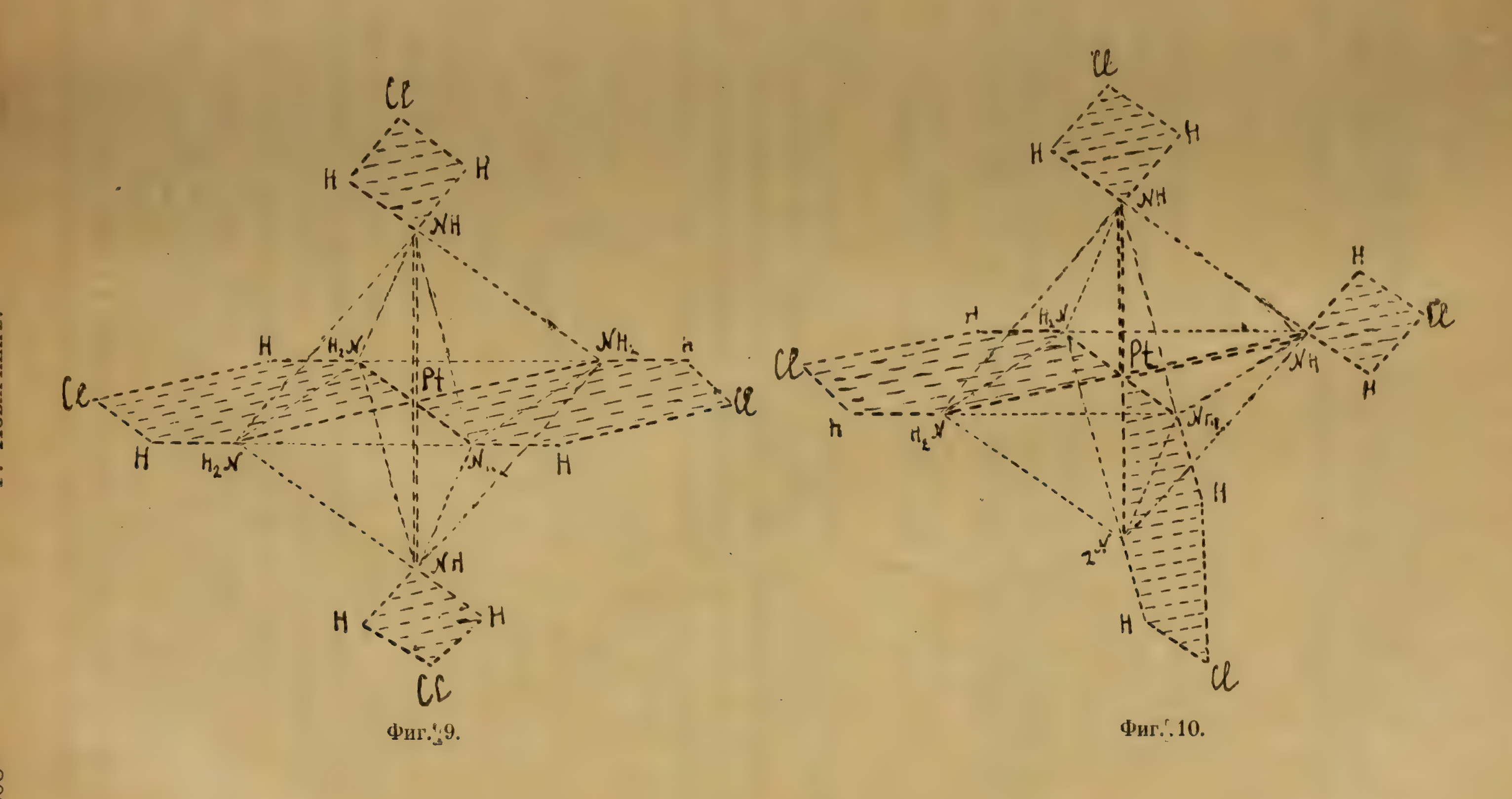
Платипентаммины. Эти соединенія соотвѣтствующія формулѣ

$$\left[Pt\begin{matrix}(NH_3)_5\\ X\end{matrix}\right]X_3$$

пока не найдены, хотя Чугаевъ и Муассанъ предполагаютъ ихъ существованіе возможнымъ. Наша гипотеза также предполагаетъ возможность ихъ существованія. Согласно схемѣ,

```
Cl ····· NH3
:        :   NH3 . Cl
:        :  ⁄
NH3 ·· Pt
       ⁄ :  \
NH3 <    :   NH3 . Cl
       \ :
         Cl
```

здѣсь мы имѣемъ хлоръ присоединеннымъ къ молекулѣ тремя способами. Возможно, что именно это разнообразіе практически мѣшаетъ полученію пентамминовъ.



Фиг. 9.

Фиг. 10.

Платитетраммины. Эти соли представляютъ большой интересъ, благодаря своимъ превращеніямъ. Имѣется три ряда тетрамминовъ; для части производныхъ ихъ Вернеръ предполагаетъ сложныя молекулы, между тѣмъ Урбенъ и Сенешаль настаиваютъ на старомъ взглядѣ Іоргенсена, предполагая въ нихъ простыя молекулы [1]). Въ трехъ рядахъ тетрамминовъ—координаціонное число перемѣнно:

$$\left[Pt \begin{matrix}(NH_3)_4\\ X_2\end{matrix}\right]X_2 \qquad \left[Pt \begin{matrix}(NH_3)_4\\ X\end{matrix}\right]X_3 \qquad \left[Pt(NH_3)_4\right]X_4$$

Наша теорія предусматриваетъ эти изомеры:

$$\alpha: \quad \begin{matrix}Cl-\\Cl-\end{matrix} Pt \,\vdots\vdots\, \left[(NH_3)_2Cl\right]_2$$

$$\beta: \quad Cl - Pt = (NH_3.Cl)_2, \text{ с } Pt \,\vdots\, (NH_3)_2Cl$$

$$\gamma: \quad (NH_3.Cl)_2 = Pt = (NH_3.Cl)_2$$

давая имъ формулы, объясняющія свойства ихъ.

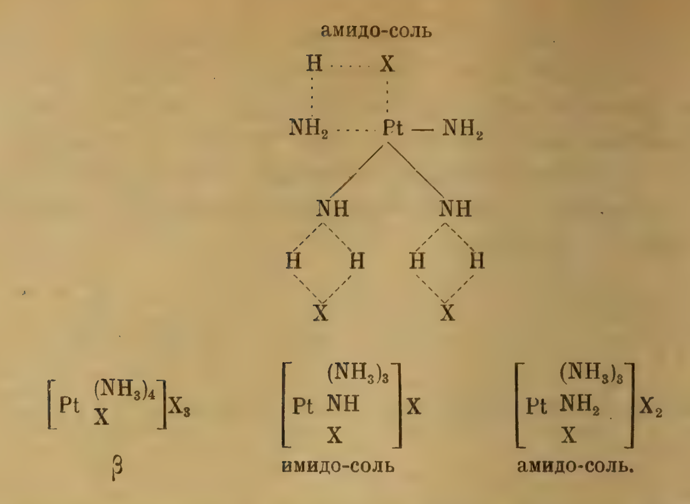
Отъ серіи β производятся тѣ дериваты, которые Вернеръ считаетъ полимерными, такъ называемые имидо-и амидодериваты.

Первые получаются при отщепленіи 2 молей HX изъ основной соли, а вторые—изъ имидодериватовъ присоединеніемъ одного моля HX. Ихъ строеніе и происхожденіе безъ труда объясняется нашими схемами:

$$\begin{matrix} & & \beta & & \\ & & X & & \\ X\begin{matrix}H\\ \\ H\end{matrix}\!\!>\!N(H) & - & Pt & - & NH\!<\!\begin{matrix}H\\ \\ H\end{matrix}X \\ & NH_2 & & NH_2 & \\ & H & & H & \\ & & X & & \end{matrix} \quad \rightarrow \quad \begin{matrix} & \text{имидо-соль} & \\ H \cdots\cdots & X & \\ NH_2 \cdots\cdots & Pt = NH & + \; H-X \\ NH_2 & & NH_2 \\ H & & H \\ & X & \end{matrix} \quad \rightarrow$$

---

[1]) l. c., 250.



Простота строенія и объясненія генезиса этихъ соединеній служитъ серьезнымъ аргументомъ за нашу гипотезу, особенно благодаря тому, что Вернеръ для ихъ объясненія принужденъ былъ создать дополнительную гипотезу (несогласующуюся съ фактами); съ другой стороны перемѣнное координаціонное число въ изомерахъ α, β и γ нарушаетъ стройность теоріи Вернера, наше же объясненіе вполнѣ укладывается въ рамки нашей гипотезы.

Платитріаммины. Строеніе ихъ согласно схемѣ Вернера

$$\left[Pt \begin{matrix}(NH_3)_3 \\ X_3\end{matrix}\right]X$$

не объясняетъ всѣхъ фактовъ, какъ указываютъ на Копо и Урбенъ и Сенешаль [1]), такъ какъ фактически напр. серебро въ динитросоли осаждаетъ не одинъ, а два атома брома (одинъ легче другого).

Наша гипотеза предвидитъ это, допуствивъ слѣд. схему строенія:

$NH_3 . X$
|
X — Pt ⟨ NH_3 ⋮ NO_3
NH_3----NO_3

(Ср. ниже-платидіаммины).

---

[1]) l. c., 242.

Однако, вообще фактовъ относительно этихъ соединеній мало, почему окончательное заключеніе выводить довольно трудно. Образованіе гидроксодериватовъ возможно было бы объяснить, предположивъ, что гидроксиломъ сначала замѣщается галоидъ при платинѣ; затѣмъ при кипяченіи происходитъ перегруппировка, при чемъ снова галоидъ становится въ связь съ платиной, послѣ чего онъ снова замѣщается гидроксиломъ:

$$\begin{matrix} X \\ H \quad H \\ NH \\ | \\ X - Pt \cdots (NH_3 . NO_3)_2 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} X \\ H \quad H \\ NH \\ | \\ OH - Pt \cdots (NH_3 . NO_3)_2 \end{matrix} \rightarrow$$

$$\rightarrow H \begin{matrix} NH_2 \\ \\ O \\ H \end{matrix} \begin{matrix} X \\ | \\ Pt \cdots (NH_3 . NO_3)_2 \end{matrix} \rightarrow (NH_3 . OH) \cdots \begin{matrix} OH \\ | \\ Pt \cdots (NH_3 . NO_3)_2 . \end{matrix}$$

Платидіаммины. Они представляютъ большой интересъ, благодаря связи ихъ съ платодіамминами; теорія послѣднихъ была бы неполна, если бы мы не объяснили эту связь. Съ другой стороны теорія Вернера, по признанію Урбена и Сенешаля [1]), слишкомъ груба для объясненія фактовъ относительно платидіамминовъ, предполагая, что галоиды при платинѣ не іонизируются; наоборотъ, даже на холоду два атома галоида осаждаются серебромъ. По Вернеру общее строеніе ихъ выражается схемой

$$\left[Pt \begin{matrix} (NH_3)_2 \\ Cl_4 \end{matrix}\right];$$

упомянутые авторы для α-діамминовъ предлагаютъ болѣе подходящую формулу

$$\left[Pt \begin{matrix} (NH_3)_2 \\ Cl_2 \end{matrix}\right] Cl_2,$$

нарушая цѣлостность Вернеровской теоріи. Разгадку этого противорѣчія мы видимъ уже въ способѣ образованія діамминовъ: платидіаммины образованы при непосредственномъ окисленіи платодіамминовъ галоидами съ присоединеніемъ двухъ атомовъ галоидовъ.

---

[1]) l. c., 238.

При этомъ происходитъ естественно повышеніе значности платины съ 2 до 4 и самый процессъ выразится формулой:

$$[NH_3Cl]_2 \cdots Pt + Cl_2 \rightarrow [NH_3Cl]_2 \cdots Pt = Cl_2.$$

Для β-платиамминовъ существуетъ соединеніе

$$\left[\begin{matrix} & NO_3 \\ Pt & (NH_3)_2 \\ & (OH)_3 \end{matrix}\right],$$

что согласуется съ ихъ строеніемъ по нашей схемѣ, если предположить, что гидроксо-соединенія даетъ лишь галоидъ, соединенный съ платиной ординарной связью, какъ мы допустили въ случаѣ тріамминовъ.

$$X(NH_3)_2 \cdots Pt - Cl + Cl_2 \rightarrow X(NH_3)_2 \cdots Pt \equiv Cl_3.$$

Замѣтимъ, что α-платиамміны даютъ лишь дигидроксилодериваты.

α-Платидіаммины. Ихъ строеніе согласно предыдущему должно имѣть формулу:

$$\begin{matrix} H & \cdots & NH & \cdots & H \\ \vdots & & | & & \vdots \\ Cl & Cl & - Pt - & Cl & Cl \\ \vdots & & | & & \vdots \\ H & \cdots & NH & \cdots & H \end{matrix}$$

При дѣйствіи воды въ присутствіи $AgNO_3$ они замѣщаютъ два атома хлора гидроксиломъ и два атома—группой NO_3. Получающійся при этомъ продуктъ долженъ имѣть такую схему

$$\left[Pt \begin{matrix} (NH_3)_2 \\ (OH)_2 \end{matrix}\right](NO_3)_2.$$

Такъ какъ платина съ трудомъ удерживаетъ NO_3 при себѣ, вполнѣ понятна замѣна Cl гидроксиломъ при платинѣ; при кипяченіи, однако, происходитъ полное замѣщеніе и образуется соединеніе вѣроятно такого типа:

$$\begin{matrix} & & & NO_3 & & & \\ & H & & | & & H & \\ Cl \langle & & \rangle NH - & Pt & - NH \langle & & \rangle Cl, \\ & H & & | & & H & \\ & & & NO_3 & & & \end{matrix}$$

въ которомъ двѣ группы NO_3 легко замѣщаются гидроксиломъ въ присутствіи воды; получающееся соединеніе можетъ реагиро-

вать при охлажденіи, какъ будто всѣ радикалы находятся во внутренней сферѣ. Очевидно, мы имѣемъ здѣсь дѣло съ легко обнаруживаемой тавтомеріей.

β-Платидіаммины. Кромѣ упомянутаго способа образованія этихъ соединеній, важенъ способъ полученія ихъ изъ хлороплатината серебра при дѣйствіи NH_4Cl. Строеніе платиноводородной кислоты будетъ разобрано ниже.

```
         Cl    Cl                                     Cl₂
           \  /                                        ||
     ,Cl.   ||   ,Cl.                           ·Cl···Pt···Cl·
Ag<       >Pt<       >Ag   →  2AgCl +                /  \            →  2HCl +
     `Cl´        `Cl´                              Cl     Cl
                                                    ·      ·
Cl      (2NH₄)      Cl                        H     (NH₃)₂    H

   Cl₂
   ||                              Cl₃
   Pt···Cl···        →             |||          →  Cl(NH₃)₂ ∴ Pt ≡ Cl₃.
  /                                Pt
Cl···                              ··
      (NH₃)₂                   Cl(NH₃)₂ ∴
```

Можно было бы думать, что должно образоваться соединеніе $(NH_3 \,.\, Cl)_2 \therefore Pt = Cl_2$, однако во время реакціи несомнѣнно происходитъ осцилляція сродствъ и получается вмѣсто двухъ малоустойчивыхъ тетрацикловъ одинъ устойчивый гексациклъ. Урбенъ и Сенешаль приписываютъ β-платиамминамъ схему

$$\left[Pt \begin{matrix} X_3 \\ (NH_3)_2 \end{matrix}\right] X \,,$$

что вполнѣ объясняется нашей теоріей. Образованіе тригидроксо-деривата также укладывается въ рамкахъ нашихъ представленій. Такимъ образомъ факты о платидиамминахъ подтверждаютъ нашу теорію строенія платодиамминовъ.

Платодиаммины. Изъ нихъ наиболѣе извѣстна калійная соль

$$\left[Pt \begin{matrix} NH_3 \\ X_5 \end{matrix}\right] K;$$

очевидно ей слѣдуетъ приписать строеніе такое.

```
H ··· NH₂
:      :    ,Cl.
Cl ···· Pt<      >K
        ||  `Cl´
        Cl₂
```

Она малостабильна, что вполнѣ понятно.

Хлоро-платиноводородная кислота должна, видимо, имѣть строеніе:

```
   Cl       Cl
H<    >Pt<     >H
   Cl   ||  Cl
        Cl2
```

а платиновая кислота

```
   OH       OH
H<    >Pt<     >H
   OH   ||  OH
       (OH)2
```

Мы не будемъ разсматривать многочисленныя комбинаціи OH, Cl и H_2O въ этихъ послѣднихъ двухъ типахъ комплексовъ, вполнѣ подчиняющіяся правиламъ нашей теоріи. Ціанъ-дериваты аналоги хлородериватовъ.

Въ сущности главнѣйшіе типы комплексовъ наиболѣе разработанныхъ, мы, такимъ образомъ, разобрали. Однако, намъ придется остановиться еще на нѣкоторыхъ отдѣльныхъ группахъ комплексовъ, представляющихъ интересъ нѣкоторыми вопросами, возникающими при ихъ строеніи.

Комплексы мѣди. Аммiакаты хлорной мѣди вполнѣ подобны гидратамъ и амміакатамъ $CoCl_2$; при этомъ, повидимому, зеленыя соли соотвѣтствуютъ недиссоціированному, а синія диссоціированному іону.

```
          NH2···H                    H···NH2         NH2···H
Cl — Cu<         >Cl           Cl<          >Cu<            >Cl
          NH2···H                    H···NH2         NH2···H
     CuCl2 . 2NH3                          CuCl2 . 4NH3
   зеленаго цвѣта                          синяго цвѣта.
```

```
    H        H···NH2        NH2···H        H
Cl<   >NH<          >Cu<           >NH<   >Cl
    H        H···NH2        NH2···H        H
                  CuCl2 . 6NH3
                  синяго цвѣта.
```

Въ діаквотетрамминѣ мѣди, судя по тому что онъ отщепляетъ $2H_2O . 2NH_3$, можно думать 2 моля воды связаны съ мѣдью въ гексациклахъ; при этомъ онъ переходитъ въ $CuCl_22NH_3$.

Біуретъ-комплексы [1]). Строеніе ихъ, даваемое Чугаевымъ, прежде всего внушаетъ сомнѣніе своимъ трехатомнымъ азотомъ, не реагирующимъ съ кислотами; правда уважаемый авторъ ссылается при этомъ [2]) на примѣръ трифениламина, не дающаго HCl— солей; однако, несомнѣнно, въ триамминахъ наблюдается извѣстная зависимость въ образованіи хлоргидратовъ въ связи съ величиной электроположительнаго заряда радикаловъ связанныхъ съ азотомъ; большое число углеродовъ въ радикалѣ ослабляетъ способность къ образованію хлоргидратовъ, такъ что примѣръ трифениламина мало убѣдителенъ (ибо его аналогъ $N(CH_3)_3$ легко даетъ тетраметиламмоній-хлоридъ). Затѣмъ связь между внутренней и внѣшней сферами мотивируется Чугаевымъ лишь для біурета и сукцинимида. Уважаемый авторъ сдѣлалъ въ этихъ комплексахъ огромный шагъ, установивъ закономѣрность въ образованіи цикловъ въ комплексахъ и давъ толчокъ къ изысканіямъ въ области связей между внѣшней и внутренней сферой комплексовъ, однако съ его построеніями мы не согласны и предлагаемъ, исходя изъ нашей теоріи, болѣе простыя, по нашему мнѣнію, объясняющія явленія, формулы.

Схемы Чугаева (при допущеніи добавочныхъ сродствъ).	Схемы при допущеніи полярныхъ сродствъ.

Біуретъ комплексъ.

```
          /   \
[O = C — NH     NH — C = O]
     |      \  /      |
    NH       Cu      NH      ]K2
     |      /  \      |
 O = C — NH     NH — C = O]

              или

[—O—C = N        N = C — O—]
     |     \    /     |
    NH      Cu       NH       ]K2
     |     ·  ·       |
 O=C — NH2      NH2 —C = O ]
```

```
            H            H
     O····C····N       N····C····O
    ·     |     ·     ·     |     ·
  K       NH      Cu        NH      K
    ·     |     ·     ·     |     ·
     O····C————N       N————C····O
               H       H
```

Диціанъ-діамидинъ-комплексъ.

```
O = C — NH         NH — C = O
    |      \     /      |
   HN        Cu        NH
    |      ·     ·      |
HN = C — NH2         NH2 — C = NH
```

```
               H           H
      O····C————N       N————C····O
     ·     |     ·     ·     |     ·
   H       HN      Cu        NH      H
     ·     |     ·     ·     :     ·
      N====C···N       N···C====N
               H2      H2
```

[1]) Послѣ Шиффа ихъ изучилъ Чугаевъ (Тр. лаб. орг. х. И. Т. У., V).

[2]) Частное сообщеніе.

Бигуанидъ-комплексъ.

```
                                                                      Cl
                                                                    H    H
| HN = C — NH2          NH2 — C = NH |          HN = C — NH          NH — C =
|      |                      |      |               |                    |
|     HN          Cu         NH      | Cl2         HN          Cu        NH
|      |                      |      |               |                    |
| HN = C — NH2          NH2 — C = NH |          HN = C — NH          NH — C =
                                                            H        H
                                                                Cl
```

Куприсукцинимидная кислота (1/2 молекулы).

```
                                              H2C — CH2
|  CH2 — CH2                  |                |     |     H
|   |     |                   |               OC     C···O
|  OC    CO                   |                                
|     N                       | H               N     O——C —— CH2
|     :          CO — CH2     |                 :        //      |
|  — Cu — N<       |          |             ···Cu······N         |
|     :          CO — CH2     |                 :        C —— C2H
                                                         O
```

По поводу послѣдняго соединенія могутъ замѣтить, что водородъ находится въ нашей схемѣ въ малоіонизированномъ состояніи; на что мы возразимъ, что это такъ и должно быть, ибо соли этой кислоты трудно растворимы.

Тіокомплексы. Изъ этихъ комплексовъ простѣйшимъ является полученный Чугаевымъ $PtBr_2 . [S(CH_3)_2]_2$.

```
              α)
   CH3 ··· S ··· CH3
    :      |      :
    Br     Pt     Br
    :      |      :
   CH3 ··· S ··· CH3

              β)
               CH3
          CH3···S
    Br<            >Pt — Br
          CH3···S
               CH3
```

Ему возможно было придать схему, имѣющую сходство съ формулой α-діамминовъ, однако, параллелизмъ явленій приближаетъ

его скорѣе къ β-діаммину. Возможно, что обѣ формулы являются тавтомерными.

Алюмосиликаты. Новѣйшія теченія въ области изслѣдованія силикатовъ (Вернадскій [1]), В. Ашъ и Д. Ашъ [2]) привели къ выводу, что алюмосиликаты—соли комплексныхъ алюминіево-крэмневыхъ кислотъ. В. Ашъ и Д. Ашъ построили, имѣя въ виду этотъ выводъ, теорію „пептитовыхъ и гекситовыхъ колецъ", предполагая, что въ основѣ силикатовъ лежатъ слѣд. сочетанія атомовъ

```
          O                         O
          ||                        ||
     O — Si — O               O — Si — O
     |         |              |         |
O = Si        Si = O     O = Si        Si = O
     |         |              |         |
     O         O              |         |
     |         |              |         |
O = Si        Si = O          O         O
     |         |              |         |
     O — Si — O               |         |
          ||                  |         |
          O              O = Si — O — Si = O
       гекситъ                  пентитъ
```

и до нѣкоторой степени аналогичныя кольца для ангидридовъ $3Al_2O_3$ и $^1/_2(5Al_2O_3)$. Не вдаваясь въ критику этой гипотезы, предполагающей, прежде всего, совершенно новыя, не имѣющія прецедентовъ, комбинаціи атомовъ, коихъ форма не обоснована теоретически, мы думаемъ, что наша теорія даетъ также освѣщеніе силикатамъ безъ привлеченія новыхъ допущеній. Конечно, большинство ихъ слишкомъ сложно, чтобы можно было ихъ конструировать сейчасъ; да это и не въ нашихъ цѣляхъ, однако нѣкоторые переходы представляютъ знакомыя уже намъ аналогіи; такъ, ортоклазъ $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ легко переходятъ въ лейцитъ $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ и затѣмъ въ мусковитъ $K_2O \cdot H_2O \cdot 2Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$, нефелинъ $Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2$ въ анальцимъ $Na_2O.Al_2O_3.4SiO_2.2H_2O$ и т. п. [3]). Мы позволимъ себѣ конструировать схемы этихъ переходовъ для ортоклаза и лейцита и нефелина и анальцима.

---

[1]) Изв. Русск. О-ва Естествоисп. *1891*, № 1, 1 — 100.

[2]) Die Silikate in Chem. und Techn. Beziehungen, *1911*; W. Asch. und D. Asch.

[3]) Примѣры этихъ переходовъ приведены въ работѣ Ашей.

O O
Si — O O O — Si
O Al Al O
Si — O O O — Si →
O O
K Si Si K
O O O O

ортоклазъ

SiO — O O O — SiO
→ O Al Al O
SiO — O O O — SiO
K K

лейцитъ

SiO — O O O — SiO Na
O Al Al O O O O
SiO — O O O — SiO ← OSi Al Al SiO
Na H H Na O O O
OH OH Na

анальцинъ нефелинъ.

Лейцитъ напоминаетъ до нѣкоторой степени строеніемъ соль Магнуса. Въ построеніи этихъ комплексовъ мы стоимъ лишь на почвѣ фактовъ и нашей гипотезы и легкость приложенія послѣдней къ этой области химіи даетъ право надѣяться, что и здѣсь наша гипотеза можетъ освѣтить многія неясности.

Мы не будемъ касаться другихъ комплексовъ, интересныхъ напр. высокимъ координаціоннымъ числомъ въ родѣ $[Mo(Cy)_8]K_4$, которыхъ строеніе послѣ вышеизложеннаго не представитъ затрудненій. Остановимся лишь для выясненія нѣкоторыхъ возможностей на продуктахъ присоединенія галоидовъ къ азоту; напр. Іодиды іодистаго аммонія [1]) построятся такъ:

H
J H H H
H_2N J N J H NH J
H H J H
H
J

NH_4J. NH_4J_3. NH_4J_2

[1]) Moissan, Tr. Ch. Min. III, 216.

Строеніе галоидныхъ соединеній фосфонія нѣсколько сомнительно; по аналогіи съ аммонійными солями ихъ слѣдовало бы производить отъ трехвалентнаго фосфора; однако затрудненная электролитическая диссоціація PH_4Cl заставляетъ думать, что въ этомъ соединеніи мы имѣемъ дѣло съ 5 значнымъ фосфоромъ; возможно, что здѣсь имѣется перегруппировка

H, H>P<…H…>Cl, H → H, H>P—Cl, H, H

Такой взглядъ поднимаетъ вопросъ о возстановительномъ дѣйствіи HCl, возможномъ, однако, по аналогіи съ іодистымъ водородомъ. Такимъ образомъ для строенія фосфоніевъ привлекается еще одна гипотеза, и, конечно, ее слѣдуетъ отмѣтить какъ минусъ для теоріи полярныхъ сродствъ. Впрочемъ, по существу эта новая гипотеза не представляетъ ничего невѣроятнаго.—Мы не станемъ разбирать подробно строеніе продуктовъ присоединенія галоидовъ къ трехлористому фосфору — $PCl_3 . Br_2$, $(PCl_3 . Br_2) Br_2$, $(PCl_3Br_2) Br_5$, $[(PCl_3Br_2) Br_5]Br$—въ первомъ изъ нихъ мы имѣемъ повышеніе значности P благодаря окисленію; остальные являются продуктами присоединенія Br на раздвоенныя связи—сначала брома, потомъ Br и Cl; послѣднее соединеніе требуетъ допущенія цикла

P<…Cl…Cl…>Br.

Мотивировать эти строенія особо не представляется необходимымъ.

Вполнѣ понятно, что теорія полярныхъ сродствъ можетъ быть приложена и къ рѣшенію многихъ другихъ очередныхъ вопросовъ химіи, въ особенности въ связи съ осцилляціонной гипотезой. Такъ при ея помощи, мнѣ кажется, рѣшается наконецъ вопросъ о противорѣчіяхъ въ различныхъ гипотезахъ о строеніи бензола. Можно думать, что бензолъ долженъ конструироваться, какъ система тавтомеровъ схемы Кекуле и схемы съ

CH
HC CH
HC CH
C
H

полуторными сродствами, приводимой здѣсь. Эта послѣдняя схема, повидимому, наиболѣе стабильная, объясняетъ вполнѣ равноцѣнность углеродовъ и трудность присоединенія галоидовъ безъ допущенія особаго состоянія связей, какъ это дѣлаетъ схема Тиле. Своеобразіе бензольнаго кольца, такимъ образомъ, вполнѣ сохраняется. Попутно при этомъ получаетъ теоретическое содержаніе правило Кернера и намѣчается путь къ рѣшенію массы другихъ вопросовъ, извѣстныхъ подъ общимъ терминомъ „стерическихъ препятствій". Имѣя въ виду осцилляцію связей, нетрудно видѣть, что въ случаѣ галоид-дериватовъ гекса-и тетра-циклы образуются при осцилляціи связи галоида въ положеніи *о*- и *п*-, а въ случаѣ нитро-и карбоксилъ-замѣщенныхъ образуется лишь гексациклъ при осцилляціи въ положеніе *м*-; въ виду того, что гексациклы образуются вообще чаще чѣмъ тетрациклы—осцилляція въ положеніе *п*- въ галоидъ-замѣщенныхъ также имѣетъ большее распространеніе, чѣмъ въ положеніе *о*-; отсюда легкость образованія *п*- производныхъ. Вполнѣ понятно, конечно, что осцилляція, ослабляющая связь водородовъ съ углеродомъ, способствуетъ замѣщенію послѣдняго,

о-осцилляція хлорбензола

п-осцилляція хлорбензола

м-осцилляція бензойной кислоты.

Не детализируя нашихъ разсужденій на эту тему, замѣтимъ лишь, что интересно вліяніе осцилляціи на водородъ карбоксила (и вообще кислородныхъ кислотъ) и гидроксилы; очевидно эти группы должны быть построены съ точки зрѣнія нашей гипотезы слѣд. образомъ:

— C(O)(O)H   — O — H

Такими схемами, мнѣ кажется, наглядно объясняется „подвижность" карбоксильнаго водорода — его способность къ іонизаціи

и получаетъ теоретическое содержаніе „вліяніе“ второго кислорода при углеродѣ. Такимъ образомъ строеніе карбоксильнаго и спиртового гидроксиловъ существенно различны. Интересно, что допуская двойную (затрудненную) осцилляцію мы можемъ объяснить и предсказать нѣкоторыя особенности фенольнаго гидроксила:

O ····· H
H
H H
H H
H

Представляетъ извѣстный интересъ трактовка коньюгированныхъ системъ въ видѣ колецъ. При этомъ оказываются излишними какъ допущенія Тиле, такъ и гипотеза Гинрихсена: бромированіе, дѣйствительно, должно направиться на крайніе атомы и дать въ результатѣ „центральную“ двойную связь. Само собою разумѣется коньюгированныя системы слѣдуетъ при этомъ разсмаривать какъ тавтомерно-равновѣсныя, напр.

$$\begin{matrix} HC - CH \\ H_2C \quad CH_2 \end{matrix} \rightleftarrows \begin{matrix} HC \cdots CH \\ H_2C \cdots CH_2 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} HC = CH \\ H_2CBr \quad BrCH_2 \end{matrix}$$

Такого рода взглядъ указываетъ намъ, что быть можетъ кольцевыя сочетанія въ органической химіи встрѣчаются гораздо чаще, чѣмъ обычно принято думать.

Въ связи съ этимъ, естественно, слѣдуетъ упомянуть о „трехзначномъ“ углеродѣ Гомберга-Чичибабина. Мнѣ думается, что трифенилметила, какъ носителя свойствъ трехзначнаго углерода, вообще не существуетъ—ибо въ томъ соединеніи, которое извѣстно подъ именемъ мономолекулярнаго трифенилметила наша гипо-

C_6H_5
H C H
H H
H H H H
H H

теза предполагаетъ 4-значный центральный углеродъ и полярную связь между фенилами. Если принять эту структуру, изъ обихода химіи могла бы быть исключена еще одна лишняя побочная гипотеза. Изоляція хотя бы 4 изомеровъ монозамѣщенныхъ трефенилметила серьезно поддержала бы гипотезу полярныхъ связей; но лабильность нѣкоторыхъ изъ изомеровъ должна быть при этомъ учтена. Нѣкоторыя сомнѣнія при такомъ освѣщеніи получаетъ схема

$$Cl_2 = C = C = Cl_2.$$

Однако количественныя отношенія между величинами зарядовъ могутъ дать нѣкоторыя указанія на сущность „ненасыщенности“ углерода [1]). Вполнѣ понятно, что принятіе теоріи полярныхъ связей, исключая взглядъ Генрихсена перекидываетъ мостъ между взглядами Тиле и Чичибабина съ одной и положеніями Штарка съ другой.

Строеніе оксоніевыхъ соединеній возможно объяснить и безъ допущенія четырехвалентнаго кислорода (противъ коего протестуетъ Вернеръ [2]); съ другой стороны перемѣнное координаціонное число Вернера — слабое мѣсто гипотезы послѣдняго — при этомъ также устраняется. Такъ продукты присоединенія HCl къ метиловому эфиру выразятся въ нашихъ схемахъ слѣд. образомъ (схемы Вернера приводятся сверху):

$HCl \cdots O(CH_3)_2$ $\qquad$ $HCl \begin{matrix} \cdots O(CH_3)_2 \\ \cdots O(CH_3)_2 \end{matrix}$ $\qquad$ $HCl \begin{matrix} \cdots O(CH_3)_2 \\ \cdots O(CH_3)_2 \\ \cdots O(CH_3)_2 \end{matrix}$

```
        CH3                   H3                        H3   H3C·····Cl
         |                    C                         C        :    :
         O                  /   \                     /   \      :    :
   H2C<     >H      H3C — O       O — CH3     H3C — O       O ·······H
         Cl                 :     :                 :       :
                          H3C     H                H3C     CH3
                             \   /                    \   /
                              Cl                        O
                                                        |
                                                       CH3
```

Эти схемы аналогичны схемамъ солей двузначнаго кобальта или гидратовъ соляной кислоты и постольку же сложны, поскольку сложны эти послѣдніе.

Явленія хромоизомеріи и „изомеріи сродствъ“ въ освященіи этой теоріи также даютъ интересныя схемы. Такъ между про-

[1]) Этому вопросу мы посвятимъ одну изъ слѣдующихъ статей.

[2]) N. Ansch., 258.

чимъ метиловые эстеры (изомеры) сѣрнистой кислоты построятся такъ (сверху схемы Вернера):

$OS(OCH_3)_2$ $\qquad$ $O, O \cdots S \cdots O(CH_3)_2$ $\qquad$ $O_2S(CH_3)(OCH_3)$

$O = S(O . CH_3)_2$ $\qquad$ $H_3C \cdots O \cdots CH_3;\ O \cdots S \cdots O$ $\qquad$ $H_3C - O - S(O)_2 > CH_3$

α) $\qquad$ β) $\qquad$ γ)

Перечислять всѣ подобные случаи приложенія гипотезы полярныхъ сродствъ къ очереднымъ вопросамъ химіи нѣтъ возможности, да подобное перечисленіе не имѣетъ смысла въ предварительномъ сообщеніи. Вполнѣ понятно, что гипотеза, увеличивающая внѣшнимъ образомъ валентность элементовъ вдвое, должна затронуть всѣ области химіи и, въ случаѣ подтвержденія ея экспериментомъ, привести къ пересмотру всего матеріала, накопленнаго химіей до сихъ поръ. Не менѣе понятно, что эта теорія раздвигаетъ рамки нашего предвидѣнія и должна á priori послужить къ разрѣшенію многихъ вопросовъ, примиренію различныхъ взглядовъ. Строеніе гидратовъ какъ будто позволяетъ заглянуть глубже въ ту тьму, которой окутана сущность растворенія; фиксація трехзначности азота въ аминахъ въ связи съ теоріей осцилляціи позволяетъ надѣяться на нахожденіе путеводной нити въ процессахъ, вызываемыхъ біологическими ферментами; широкая роль отводимая теоріей процессамъ тавтомеріи перебрасываетъ какъ будто лишній мостъ между структурой и физической химіей; какъ будто намѣчается путь къ рѣшенію вопроса о перемѣнной атомности элементовъ. Всѣ эти вполнѣ естественныя соображенія невольно приходятъ на мысль при бѣгломъ обзорѣ комплексовъ съ точки зрѣнія теоріи полярныхъ сродствъ. Даже кристаллохимія, повидимому, можетъ надѣяться извлечь изъ нея извѣстную пользу.

Испробовавъ нашу теорію на комплексахъ и найдя ея удобопримѣнимость въ этой области, мы въ сущности выполнили первую часть нашей задачи—приложеніе теоріи къ настоящимъ нашимъ знаніямъ; правда, огромное большинство матеріала оставлено нами неиспользованнымъ, однако судя по тому 1), что матеріалъ выбранъ нами довольно произвольно и въ общемъ число соединеній (и ихъ аналоговъ), нами разобранныхъ, достигаетъ нѣсколькихъ сотенъ, 2) что этотъ матеріалъ могъ быть

нами реконструированъ безъ противорѣчій съ извѣстными фактами и безъ допущенія посылокъ, не имѣющихъ прецедентовъ въ химіи— мы думаемъ, что вѣроятность справедливости нашей основной посылки („двузначный водородъ“) гораздо больше, чѣмъ вѣроятность посылки Вернера о „добавочныхъ сродствахъ“. Вторая часть задачи – приложеніе теоріи къ предсказанію явленій можетъ быть осуществлена всякимъ, если 1) воспользоваться обычнымъ методомъ структурной химіи—построеніемъ возможныхъ изомеровъ согласно нашимъ посылкамъ [1]), 2) если имѣть въ виду, что въ области комплексовъ изомерія близко касается тавтомеріи и тѣла въ жидкомъ и твердомъ аггрегатномъ состояніи весьма вѣроятно во многихъ случаяхъ (если не во всѣхъ) тавтомерны. Эта послѣдняя посылка не представляетъ ничего новаго и весьма вѣроятно сама по себѣ.

Въ заключеніе необходимо изложить гносеологическіе аргументы pro и contra нашей теоріи (объ аргументахъ противъ теоріи Вернера см. въ началѣ статьи).

Главное ея преимущество передъ гипотезой Вернера -- ея внутренняя простота: проще допустить закономѣрное удвоеніе сродствъ (въ видѣ полярныхъ), чѣмъ произвольное увеличеніе количества (добавочныхъ) сродствъ, при томъ не всегда поддерживаемое координаціоннымъ числомъ, – числомъ довольно неопредѣленнымъ фактически. Второе ея преимущество — развитіе и освѣщеніе строенія комплексовъ; здѣсь теорія Вернера служитъ для теоріи полярныхъ сродствъ необходимою ступенью для дальнѣйшаго движенія. Третье ея преимущество — связь съ однимъ изъ наиболѣе достовѣрныхъ пріобрѣтеній химіи – съ естественной классификаціей элементовъ, а также съ степенями окисленія элементовъ. Наконецъ, важно и то, что циклы въ комплексахъ — есть слѣдствіе самой основной гипотезы полярныхъ сродствъ [2]). Такимъ образомъ эта гипотеза, будучи по существу развитіемъ взглядовъ другихъ авторовъ, является результатомъ коллективнаго мышленія, оформленіемъ и примиреніемъ идей ряда авторовъ, въ томъ числѣ и идей самого Вернера, съ тѣмъ отличіемъ отъ теоріи Вернера, что въ противоположность послѣдней основная посылка ея о сродствахъ не произвольна, а является лишь замѣной одной условности другою. Итакъ, если вѣрно ея логи-

---

[1]) Особенно имѣя въ виду генезисъ комплекса.

[2]) Если не принимать эту послѣднюю -- способность элементовъ къ циклообразованію является самостоятельнымъ допущеніемъ.

ческое построеніе, то со стороны гносеологической эта теорія стоитъ на одномъ изъ наиболѣе вѣрныхъ путей въ области мышленія: она пользуется минимумомъ общихъ допущеній, при чемъ эти послѣднія связаны съ идеями коллектива.

Считаемъ нелишнимъ отмѣтить, однако, ея недостатки, поскольку они могутъ быть усмотрѣны авторомъ, и дать имъ нѣкоторую апологію.

1. Допущеніе цикловъ, число звеньевъ коихъ ограничено цифрами отъ 3 до 7, при чемъ наиболѣе распространенными являются гекса-циклы, затѣмъ тетра- и послѣ всего пента- и остальные. Широкое пользованіе этими циклами въ комбинаціяхъ мало или вовсе не-знакомыхъ обычной структурной химіи.

Ограниченіе числа звеньевъ цикловъ—взято прямо изъ органической химіи, слѣдовательно здѣсь мы имѣемъ аналогію. Гекса-и тетрациклы связаны съ пространственными стабильными формами октаэдра и тетраэдра, а, слѣдовательно, они должны быть распространеннѣе другихъ; такое допущеніе—исходитъ изъ понятія о статической простотѣ тетраэдровъ и октаэдровъ, но связь между послѣдними и соотвѣтствующими имъ плоскостными формами апріорна, хотя какъ будто и находитъ себѣ подтвержденіе въ распространенности **4-и-6**-цикловъ въ органической химіи. Широкое пользованіе циклами—развитіе идеи Лея-Чугаева и, какъ всякое обобщеніе, до нѣкоторой степени, конечно является экстраполяціей. Что касается странныхъ комбинацій цикловъ, то въ сущности онѣ не страннѣе комбинацій въ бразанѣ, фенантренѣ, катехонѣ, эозинахъ и т. п., гораздо болѣе сложныхъ соединеніяхъ. Съ другой стороны полной аналогіи въ строеніи углеродистыхъ и неуглеродистыхъ цикловъ ждать, конечно, нельзя; въ то время какъ первые стабильны—вторые часто склонны къ диссоціаціи и стабильны лишь въ предѣлахъ узкихъ физическихъ условій.

Нѣкоторые находятъ, что такое пользованіе циклами приводитъ къ мысли, что чуть не всѣ химическія соединенія цикличны; мнѣ кажется, если быть послѣдовательнымъ, допуская осцилляцію сродствъ, такой взглядъ имѣетъ подъ собой нѣкоторое основаніе. Циклизація и расщепленіе углеводородовъ при высокихъ температурахъ и перемѣнныхъ давленіяхъ даетъ намъ право такъ думать, и тавтомерная лабильная форма пропана (см. схему) намъ показалась

$$\begin{array}{ccc} & H_2 & \\ & C & \\ H_3C & & CH_2 \\ & H & \end{array}$$

бы ничуть не болѣе странной, чѣмъ схемы гидратовъ приведенныхъ выше. Въ концѣ концовъ дѣло вѣдь не въ формѣ, а въ стабильности ея при данныхъ условіяхъ. Если смотрѣть широко, имѣя въ виду постоянную трансформацію и движеніе матеріи, гораздо страннѣе мертвыя константныя схемы молекулъ структурной химіи, чѣмъ вѣчнотрансформирующіеся тавтомеры. Мысль о всеобщности явленій тавтомеріи, на которую намекаетъ уже Чугаевъ, обобщая изомеры съ тавтомерами, есть ни что иное, какъ попытка трактовать всю химію, включая и органическую, въ схемахъ структурной химіи, озаренныхъ свѣтомъ физической химіи, химіи пространства и времени, химіи 4 измѣреній. Стереохимія Лебеля-Вантъ-Гоффа перенесла структурную химію въ міръ трехъ измѣреній; осцилляція сродствъ Кекуле-Бэли, непосредственно связанная съ тавтомеріей, расширяетъ горизонты этой химіи въ четвертое измѣреніе — во время.

2. Можно указать, что существенный недостатокъ гипотезы въ ея теперешнемъ состояніи заключается въ невозможности предсказанія, когда связь стабилизируется въ раздвоенномъ видѣ и когда она вообще раздваивается.

Мнѣ думается, однако, что нѣкоторыя положенія настоящей гипотезы предсказываютъ въ общихъ чертахъ условія, ограничивающія возможность раздвоенія связей, ибо вѣдь ограниченіе раздвоенія связей — наиболѣе существенно для предсказанія. Прежде всего — это ограниченіе вводится свойствами элемента, т. е. періодическимъ закономъ—соотношеніемъ между величинами негативныхъ и позитивныхъ зарядовъ. Во вторыхъ—раздвоеніе ограничивается „стереоформой комплекса“ (какъ въ K_2PtCl_6) и, возможно, предпочтительной стабильностью „симметрическихъ формъ“. Наиболѣе существеннымъ положеніемъ, ограничивающимъ раздвоеніе, является именно первое, такъ какъ второе является повидимому слѣдствіемъ перваго. Однако, детализировать его по элементамъ или даже по группамъ элементовъ теорія пока не въ состояніи. Никакая теорія не является никогда вооруженной съ ногъ до головы. Опытъ и изученіе періодическаго закона должны исправить этотъ недостатокъ нашей теоріи; возможно, что вопросъ этотъ рѣшается весьма просто, но пока приходится признать за гипотезой въ настоящемъ состояніи ея невозможность предсказать съ помощью ея „величину“ стабильности тѣхъ или иныхъ изомеровъ.

3. Большое количество „изомеровъ“, предсказываемыхъ гипотезой полярныхъ сродствъ многимъ можетъ показаться ея не-

достаткомъ. Даже то обстоятельство, что „изомеры“ во многихъ случаяхъ должны быть тавтомерами, слѣдовательно лабильными формами, не спасаютъ ее отъ этого упрека.

Я склоненъ видѣть въ этомъ не недостатокъ, а скорѣе, наоборотъ, гносеологическое достоинство гипотезы; чѣмъ больше тавтомеровъ она предсказываетъ, тѣмъ больше шансовъ выдѣлить изъ числа ихъ стабильныя формы. По существу же мнѣ кажется, что эти изомеры не только не гипотетичны, но во многихъ случаяхъ давно извѣстны: достаточно вспомнить массу кристаллъ-изомеровъ, хромоизомеровъ, аллотропныхъ формъ; достаточно указать на причудливыя діаграммы растворимости многихъ солей, на безчисленныя „смолистые продукты“ реакцій при различныхъ синтезахъ, на которыя можно смотрѣть, какъ на полимеры — удвоенія и циклизаціи активныхъ формъ (считаясь и съ возможностями дегидратаціи и аналогичныхъ процессовъ), чтобы согласиться, что факты пока не только не противорѣчатъ гипотезѣ, а скорѣе даютъ надежду на ея справедливость.

4. Схемы, построенныя согласно настоящей гипотезѣ кажутся очень сложными.

Однако сложность эта чисто внѣшняя—при внутренней простотѣ схемъ. Съ другой стороны, являясь развитіемъ теоріи Вернера, гипотеза полярныхъ сродствъ объясняетъ связь между внутренней и внѣшней сферами, и, конечно, какъ и всякая другая гипотеза, дополняющая гипотезу Вернера, должна неминуемо давать болѣе сложныя схемы, чѣмъ эта послѣдняя. Вѣдь самъ Вернеръ называетъ свою гипотезу „канвой“; было бы странно, если бы „узоръ“ на ней вышиваемый былъ бы проще „канвы“.

Во многихъ случаяхъ мои построенія могутъ показаться догматичными; долженъ оговориться, что виною этого является общій характеръ сообщенія, въ которомъ въ немногихъ словахъ нужно обработать массу матеріала. Мои построенія часто лишь примѣрны; гипотеза предсказываетъ нерѣдко массу тавтомеровъ; наиболѣе стабильные изъ нихъ я выбиралъ часто совершенно „интуитивно“, въ силу того, что, естественно, изслѣдователи вели свои опыты, не предусматривая возможности, предсказываемыя гипотезой полярныхъ сродствъ. Такимъ образомъ мои схемы— важны лишь постольку, поскольку онѣ иллюстрируютъ способъ реконструкціи схемъ химическихъ соединеній. Только въ отдѣльныхъ случаяхъ—кобальтіакахъ, комплексахъ платины и т. п., въ строеніи бензола—мои схемы кажутся мнѣ болѣе или менѣе охватывающими факты.

Укажу еще на одно важное обстоятельство: при реконструкціи схемъ, возможно, встрѣтятся случаи, когда придется переоцѣнивать атомности элементовъ въ радикалахъ, подобныхъ CN, CNS, NO_2 и т. п. Единственный вѣрный путь при этой переоцѣнкѣ—генезисъ радикала; нельзя не сознаться, что въ этой области далеко не всегда вопросъ рѣшается совершенно просто. Мнѣ думается, однако, простотой въ частныхъ случаяхъ слѣдуетъ жертвовать въ пользу простоты въ общемъ взглядѣ на явленія. Въ частности атомности азота мною посвящена слѣдующая статья.

Въ заключеніе позволяю себѣ высказать мою глубокую признательность Л. А. Чугаеву, такъ внимательно и тепло отнесшемуся къ моей работѣ, какъ въ первой, такъ и теперешней ея редакціи, и своими въ высшей степени цѣнными критическими замѣчаніями заставившему меня во многомъ переработать гипотезу полярныхъ сродствъ, которую я думалъ въ началѣ опубликовать подъ именемъ гипотезы „двузначнаго водорода“, не вдаваясь въ опредѣленіе понятія сродства.

Изъ физико-химической лабораторіи Рижскаго Политехническаго Института.

Вытѣсненіе цинкомъ металловъ изъ растворовъ ихъ солей.

М. Центнершвера и Юл. Друккера.

1. Мы занялись изученіемъ скорости реакцій вытѣсненія мѣди, никкеля и кобальта цинкомъ, предполагая, что въ теченіе этихъ процессовъ обнаружится періодъ индукціи (подобно тому, какъ это наблюдается при вытѣсненіи водорода металлами). Это предположеніе оправдалось лишь отчасти.

2. Скорость реакціи $Cu + 2AgNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2Ag$ была изслѣдована въ 1871 г. Гладстономъ и Трайбомъ [1]). Авторы нашли, что количество осажденнаго серебра c связано съ процентнымъ содержаніемъ раствора p слѣдующимъ уравненіемъ:

$$c = C \cdot p^{\frac{\log 3}{\log 2}} \quad (1)$$

---

[1]) Proc. Roy. Soc., **19**, 498 *(1871)*; Phil. Mag. (4), **42**, 226 *(1871)*, Chem. News., **24**, 4, 63, 76 *(1871)*; Ber., Ges., **4**, 565, 797 *(1871)*.

C обозначаетъ константу. „Подобные опыты были произведены съ цинкомъ и хлористой мѣдью, съ цинкомъ и съ сѣрнокислой мѣдью, съ цинкомъ и съ азотнокислымъ свинцомъ. съ желѣзомъ и съ сѣрнокислой мѣдью и съ другими комбинаціями; и во всѣхъ тѣхъ случаяхъ, когда примѣнялись слабые растворы и реакція происходила правильно, найдено было, что законъ утраиванія химическаго дѣйствія при удваиваніи концентраціи раствора хорошо согласуется съ фактами".

3. Изслѣдованіе скорости реакціи $Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu$ произведено было нами слѣдующимъ образомъ: широкогорлая бутылка въ 500 куб. сант. закрыта была деревянной пробкой съ двумя отверстіями. Чрезъ одно отверстіе проведена была стеклянная мѣшалка, къ крылу которой приклеена воскомъ цинковая пластинка. Чрезъ второе отверстіе проведена широкая трубка для выниманія пробъ при помощи пипетки. Въ бутылку наливалось 500 куб. сант. раствора $CuSO_4$ опредѣленной концентраціи. Затѣмъ туда вводилась мѣшалка съ цинковой пластинкой. Отъ времени до времени изъ бутылки вынимались пипеткой пробы по 2 $см.^3$ (или по 10 куб. $сант.^3$). Титрованіе $CuSO_4$ производилось $^1/_{100}$-н. растворомъ $Na_2S_2O_3$ по де-Геену-Ло.

4. Согласно, теоріи диффузіи теченіе реакцій въ неоднородной средѣ обусловливается въ томъ случаѣ, когда химическій процессъ между обѣими фазами совершается съ достаточной быстротой, — исключительно скоростью диффузіи въ смежномъ слоѣ [1]). Скорость же диффузіи можетъ быть принята пропорціональной разности концентраціи соли ($CuSO_4$) въ растворѣ и у поверхности металла. Обозначая первую буквой c, а вторую буквой c_0 и измѣряя скорость реакціи количествомъ осажденной мѣди x, мы можемъ написать слѣдующее уравненіе скорости реакціи вытѣсненія мѣди цинкомъ:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot F(c - c_0) \quad (2)$$

F обозначаетъ поверхность цинковой пластинки. Если реакція у поверхности цинка происходитъ моментально, тогда

$$c_0 = o.$$

---

[1]) Ср. K. Drucker. Zeit. anorg. Chem., **29**, 459 *(1902)*; Bruner u Tottoczko, Zeit. phys. Chem.. **35**, 283 *(1900)*; Zeitschr. anorg. Chem., **28**, 314 *(1901)*; **35**, 23 *(1903)*; E. Brunner. Zeit. phys. Chem., **47**, 56 *(1904)*.

Въ этомъ случаѣ уравненіе скорости реакціи принимаетъ слѣдующій видъ:

$$\frac{dx}{dt} = k \, . \, F \, . \, c \, . \quad (3)$$

Обозначая **начальную** концентрацію раствора буквой C, мы получимъ для x слѣдующее уравненіе:

$$x = (C - c)v \, ,$$

гдѣ v обозначаетъ объемъ раствора. Отсюда

$$\frac{dx}{dt} = - v \frac{dc}{dt} \, .$$

Подставляя эту величину въ ур. (3) получаемъ:

$$- v \frac{dc}{dt} = k \, . \, F \, . \, c$$

и послѣ интегрированія:

$$k = \frac{2,303 \, . \, v}{F \, . \, t} \, (log C - log \, c) \; (4).$$

Отношеніе концентрацій можетъ быть замѣнено отношеніемъ титровъ раствора въ началѣ опыта и въ данный моментъ.

5. Опыты были произведены съ двумя растворами: съ $^1/_{100}$-н. $CuSO_4$ и съ $^1/_{20}$-н. $CuSO_4$. Поверхность цинка была во всѣхъ опытахъ полирована стальнымъ ножемъ.

Мѣдь, выдѣлявшаяся на цинкѣ въ началѣ опыта, имѣла черный цвѣтъ. Въ теченіе реакціи часть мѣди падала на дно сосуда. Здѣсь она принимала свѣтлокоричневую окраску и со временемъ пріобрѣтала даже розовый цвѣтъ. Цвѣтъ мѣди, осаждающейся на цинкѣ, тоже мѣняется. Изъ чернаго осадокъ мѣди переходитъ постепенно въ бурый цвѣтъ, подчасъ становится даже розово-фіолетовымъ, а затѣмъ снова темнѣетъ. Замѣчается, что параллельно съ этими измѣненіями цвѣта мѣднаго осадка измѣняется и скорость самой реакціи.

Результаты нашихъ наблюденій мы приводимъ въ слѣдующихъ таблицахъ:

ТАБЛИЦА 1.

Скорость реакціи: $Zn + CuSO_4 = Cu = ZnSO_4$.

Растворъ: 500 куб. сант. $\frac{1}{20}$ н. $CuSO_4$ Діаметръ цинковой пластинки: 1,54 сант

Температура: комнатная. Число оборотовъ мѣшалки: 100 въ мин.

t	c	$k \cdot 10^3$	c	$k \cdot 10^3$
0	9,47	—	9,47	—
5	9,37	0,790	9,40	1,140
10	9,28	0,790	9,33	1,091
15	9,20	0,840	9,25	1,034
20	9,19	0,833	9,18	0,806
25	9,11	0,855	9,10	0,834
30	9,10	0,888	9,01	0,715
40	8,92	0,755	8,95	0,800
50	8,86	0,786	8,80	0,715
60	8,60	0,809	8,65	0,862
70	8,50	0,738	8,60	0,830
90	8,25	0,728	8,38	0,824
100	7,96	0,762	8,10	0,849
130	7,70	0,732	7,93	0,855
150	7,50	0,786	7,60	0,835
170	7,25	0,761	7,44	0,844
190	7,05	0,734	7,30	0,834
210	6,80	0,743	7,08	0,848
230	6,60	0,772	6,80	0,843
	Ср.	0,783		0,864

ТАБЛИЦА 2.

Скорость реакціи: $Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu$.

Растворъ: 500 куб. сант. $\frac{1}{20}$ н. $CuSO_4$. Діаметръ пластинокъ: $D_1 = 1{,}49$ сант.; $D_2 = 1{,}48$ сант. Температура опыта: 25°. Скорость вращенія мѣшалки: 100 оборотовъ въ минуту.

t	v	c	$k \cdot 10^3$	c	$k \cdot 10^3$
0	500	7,22	—	7,22	—
5	498	7,16	47,4	7,16	48,0
10	496	7,12	39,3	7,09	52,5
15	494	7,08	37,0	7,03	50,7
20	492	7,02	39,7	6,99	46,1
25	490	6,94	44,3	6,93	46,7
30	488	6,87	46,2	6,85	49,7
35	486	6,78	50,1	6,81	47,2
40	484	6,70	51,8	6,78	44,2
45	482	6,65	50,5	6,67	49,4
55	480	6,51	51,8	6,52	51,8
65	478	6,35	54,1	6,40	51,5
75	476	6,27	51,3	6,30	50,3
85	474	6,13	52,3	6,20	49,4
95	472	6,00	52,7	6,11	48,2
105	470	5,89	52,3	6,07	45,1
115	468	5,74	53,6	5,95	45,8
125	466	5,58	55,1	5,88	44,5
135	464	5,41	56,9	5,80	43,8
155	462	5,23	55,1	5,60	44,0
			49,5		47,8

ТАБЛИЦА 3.

Скорость реакціи: $Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu$.

Растворъ: 500 куб. сант. $\frac{1}{100}$ н. $CuSO_4$. Діаметръ пластинокъ: $D_1 = 1{,}47$ куб. сант. $D_2 = 1{,}48$ сант. Пластинки шлифованы стальнымъ ножомъ. Температура опыта: 25°. Скорость вращенія мѣшалки: 100 оборотовъ въ минуту.

t	v	c	$k . 10^3$	c	$k . 10^3$
0	500 к. с.	10,26	—	10,26	—
5	490	10,20	(33,3)	10,20	(32,8)
10	480	10,13	(36,5)	10,11	(41,1)
15	470	9,99	(48,9)	10,00	(46,6)
20	460	9,99	(35,9)	9,95	(41,0)
25	450	9,91	(36,7)	9,83	(44,6)
30	440	9,83	(36,8)	9,70	(47,7)
40	430	9,62	40,7	9,44	52,0
50	420	9,38	44,3	9,15	55,9
60	410	9,17	45,2	8,99	52,5
70	400	8,95	46,0	8,70	54,8
80	390	8,70	47,4	8,39	57,0
90	380	8,43	48,9	8,12	57,4
100	370	8,17	49,7	7,88	56,8
110	360	7,88	50,9	7,70	54,6
120	350	7,70	49,3	7,40	55,4
140	340	7,18	51,1	6,90	56,1
160	330	6,62	54,5	6,40	56,6
180	320	6,14	53,8	5,90	57,2
200	310	5,50	57,0	5,60	54,6
		Ср.	49,1	Ср.	55,5

Въ этихъ двухъ опытахъ уже замѣчается возрастаніе константы скорости въ начальномъ періодѣ реакціи, а именно въ продолженіе первыхъ 30 минутъ.

Изъ приведенныхъ выше данныхъ слѣдуетъ:

1) что періодъ индукціи при вытѣсненіи мѣди цинкомъ не наблюдается,—или—точнѣе говоря,—не достаточно ясно выраженъ.

2) что реакція вытѣсненія мѣди цинкомъ слѣдуетъ уравненію первой степени, какъ это требуется теоріей диффузіи и

3) что, слѣдовательно, скорость этой реакціи прямо пропорціональна первой степени концентраціи раствора $CuSO_4$.

6. Несмотря на то, что существованіе періода индукціи не было окончательно подтверждено предыдущими опытами, мы не отказались отъ дальнѣйшихъ опытовъ въ томъ же направленіи, полагая, что кратковременность этого періода — быть можетъ — является причиной того, что онъ ускользаетъ отъ наблюденія.

При дальнѣйшихъ опытахъ, мы находимъ изъ чрезвычайно интересныхъ наблюденій Саккура надъ „пассивностью“ цинка [1])

---

[1]) O. Sackur. Zeit. Elektroch., **10**, 841 *(1904)*; **14**, 607 *(1908)*.

Саккуръ нашелъ, что цинкъ не осаждаетъ мѣди изъ комплексныхъ растворовъ ціанистой и роданистой мѣди, далѣе онъ доказалъ, что цинкъ не осаждаетъ никкеля и кадмія изъ растворовъ ихъ азотнокислыхъ солей, а желѣза изъ раствора сѣрнокислаго желѣза. Явленія эти Саккуръ приписываетъ пассивности цинка въ присутствіи аніоновъ нѣкоторыхъ кислотъ, какъ напримѣръ CN',CNS',NO_3' и т. д.

Эти наблюденія были провѣрены нами и подтверждены въ полной мѣрѣ. Осажденіе мѣди, никкеля, кадмія и желѣза изъ выше названныхъ растворовъ не происходитъ даже послѣ продолжительнаго стоянія (около 24 часовъ).

Изслѣдуя немного шире явленія осажденія металловъ на цинкѣ, мы задались изученіемъ слѣдующаго вопроса: сколько времени протекаетъ отъ момента погруженія цинка до начала выдѣленія другого металла на его поверхности. Мы пользовались для экспериментальнаго рѣшенія этого вопроса палочками химическаго чистаго цинка отъ Кальбаума. Изъ нихъ вырѣзывались цилиндрики около 1 сант. высоты. Одно основаніе цилиндрика отшлифовывалось наждачной бумагой № 000 до полнаго блеска, а остальная часть поверхности покрывалась воскомъ. Цилиндрикъ изъ цинка, приготовленный такимъ образомъ, ставился затѣмъ въ чашку съ испытуемымъ растворомъ, такъ что гладкая поверхность цилиндрика была обращена вверхъ. При помощи лупы мы наблюдали тотъ моментъ, когда на блестящей поверхности цинка появлялась тонкая пленка другого металла. Полученное время отъ момента соприкосновенія металла съ жидкостью до начала появленія осадка можетъ быть разсматриваемо какъ періодъ индукціи. Это время приведено въ ниже слѣдующей таблицѣ. Послѣ каждаго опыта изслѣдуемая поверхность цинковаго цилиндра смывалась тщательно водой, высушивалась фильтровальной бумагой и отшлифовывалась наждачной бумагой, какъ въ началѣ опыта. Полученныя числа въ нѣкоторыхъ случаяхъ весьма хорошо совпадали другъ съ другомъ. Когда періодъ индукціи длился довольно долго, наблюденія становились трудными, и разницы между отдѣльными результатами достигали нѣсколькихъ минутъ. Это замѣчалось въ весьма разбавленныхъ растворахъ (нпр. въ $^1/_{1000}$—н. растворѣ $NiCl_2$).

Періодъ индукціи при взаимномъ вытѣсненіи металловъ.

Соль.	Концентрація.	Время до начала появленія осадка.	Время до начала выдѣленія газа.
$CuSO_4$	$\frac{1}{1000}$ — норм.	1′ 34″	—
	$\frac{1}{10000}$ — "	12′	—
$NiCl_2$	$\frac{1}{10}$ — "	31″	2′ 14″
	$\frac{1}{100}$ — "	1′ 15″	24′
	$\frac{1}{1000}$ — "	29′	—
$NiSO_4$	$\frac{1}{10}$ — "	39″	39″
	$\frac{1}{100}$ — "	2′ 50″	8′
$Ni(NO_3)_2$	$\frac{1}{10}$ — "	∞	—
$CoCl_2$	$\frac{1}{10}$ — "	20″	29′
	$\frac{1}{100}$ — "	37″	—
$CoSO_4$	$\frac{1}{10}$ — "	46″	—
	$\frac{1}{100}$ — "	8′	—
$Co(NO_3)_2$	$\frac{1}{10}$ — "	∞	—

Изъ выше приведенныхъ числъ слѣдуетъ, что цинкъ реагируетъ съ солями мѣди гораздо скорѣе, нежели съ солями никкеля и кобальта. Въ растворахъ хлористыхъ солей реакція начинается гораздо раньше, нежели въ растворахъ сѣрнокислыхъ солей. Въ растворахъ азотнокислыхъ солей никкеля и кобальта реакціи совершенно не происходитъ, какъ это было замѣчено раньше Сакуромъ. Только въ крѣпкихъ растворахъ азотнокислаго никкеля послѣ нѣкотораго времени получается осадокъ зеленовато-бѣлаго цвѣта повидимому гидроокиси металла.

Въ растворахъ $NiSO_4$ и $NiCl_2$ мы наблюдали нѣсколько времени спустя послѣ выдѣленія никкеля образованіе пузырьковъ газа на поверхности цинка. Время, истекшее до начала появленія газа, отмѣчено въ предыдущей таблицѣ. Въ растворахъ кобальтовыхъ солей выдѣленіе газа наблюдается гораздо позже, а въ растворахъ мѣдныхъ солей газъ совершенно не выдѣляется. Вѣроятно мы

здѣсь имѣемъ дѣло съ водородомъ, получающимся вслѣдствіе разложенія воды парой Zn — Ni или Zn — Co [1]).

Предполагая, что пассивированіе цинка вызывается присутствіемъ аніона азотной кислоты, NO'_3, — мы прибавили къ раствору сѣрнокислаго никкеля нѣсколько капель раствора азотнокислаго калія. Оказалось, однако, что присутствіе іоновъ NO'_3 не вліяетъ на процессъ осажденія никкеля. Мы поставили тогда 2 опыта съ эквивалентными смѣсями растворовъ:

$$^1/_{10} \text{ – норм. } NiSO_4 + {}^1/_5 \text{ – норм. } KNO_3$$
$$\text{и } ^1/_{10} \text{ – норм. } Ni(NO_3)_2 + {}^1/_{10} \text{ – норм. } K_2SO_4.$$

Въ обоихъ опытахъ осадокъ образовался спустя 35′ отъ погруженія цинка въ жидкость. Впрочемъ, этотъ осадокъ былъ не чернаго цвѣта, какъ при осажденіи никкеля изъ растворовъ $NiSO_4$ и $NiCl_2$, — а зеленовато-бѣлый.

7. Резюмируя все выше сказанное, мы приходимъ къ заключенію, что періодъ индукціи наблюдается не только при вытѣсненіи водорода цинкомъ, но также при вытѣсненіи металловъ, напр. Cu, Ni, Co. Однако въ реакціяхъ вытѣсненія металловъ періодъ индукціи гораздо короче, нежели при вытѣсненіи водорода и притомъ наблюдается только въ весьма разбавленныхъ растворахъ. Можно заключить отсюда, что задержка реакціи растворенія цинка въ кислотахъ въ ея начальномъ періодѣ вызывается затрудненіями при переходѣ іоновъ водорода въ газообразный водородъ.

По Нернсту скорость химическаго процесса опредѣляется отношеніемъ химической силы (сродства) къ сопротивленію [2]):

$$\text{скорость} = \frac{\text{движущая сила}}{\text{сопротивленіе}}.$$

Придерживаясь этого взгляда, можно искать причину задержки реакціи въ ея начальномъ періодѣ въ особомъ сопротивленіи среды. Наглядное представленіе о такомъ сопротивленіи можно составить себѣ на основаніи гипотезы Гельмгольца о двойномъ электрическомъ слоѣ [3]). Согласно этой гипотезѣ іоны водо-

---

[1]) Cp. Gladstone u. Tribe, Phil. Mag., **45**, 73 *(1872)*; Ber., **5**, 229, 814 *(1872)*.
[2]) Nernst, Theoretische Chemie, 5-е изд., стр. 729.
[3]) Helmholtz, Wied. Ann., **7**, 337 *(1879)*.

рода во время разряда должны проникнуть слой діэлектрика, прилегающій къ поверхности электрода [1]). Этотъ слой и представляетъ то сопротивленіе, которое уменьшаетъ скорость реакціи растворенія металла.

Когда мы имѣемъ дѣло съ вытѣсненіемъ металловъ цинкомъ вскорѣ послѣ начала выдѣленія металла на поверхности цинка образуются „мѣстные элементы" [2]). Тогда скорость реакціи пропорціональна суммѣ силъ тока всѣхъ мѣстныхъ элементовъ. Въ виду того, что сопротивленіе этихъ элементовъ незначительно, электрохимическій процессъ обмѣнэ металловъ совершается съ большой быстротой, и скорость реакціи опредѣляется единственно скоростью диффузіи растворенной соли изъ раствора къ поверхности цинка. Потому, въ этой фазѣ реакція вытѣсненія металловъ слѣдуетъ теоріи диффузіи [3]).

Въ реакціяхъ вытѣсненія водорода металлами наблюдается другое. Пузырьки водорода уходятъ съ поверхности металла, и такимъ образомъ отсутствуетъ причина возникновенія мѣстныхъ токовъ. Мѣстные гальваническіе элементы могутъ въ этомъ случаѣ образоваться вслѣдствіе двухъ причинъ: 1) вслѣдствіе примѣсей постороннихъ металловъ, на что указалъ уже де-ла-Ривъ [4]); 2) вслѣдствіе растворенія водорода въ цинкѣ, какъ это доказано въ предыдущей статьѣ [5]). Но обѣ эти причины дѣйствуютъ очень медленно; и оттого-то и періодъ индукціи въ этомъ случаѣ длится гораздо долѣе.

Рига.
1 ноября 1914 г.

---

[1]) Подробнѣе взглядъ этотъ развитъ въ моей статьѣ въ Zeit. phys. Chem., **87**, 754 *(1914)*.

[2]) Fricson-Auren u Palmaer, Zeit. phys. Chem., **39**, 1 *(1902)*; **45**, 182 *(1903)*.

[3]) E. Bruner, Zeit. phys. Chem , **47**, 56 *(1904)*.

[4]) De la Rive, Ann. Chim. Phys., **43**, 425 *(1830)*.

[5]) Ж. Р. Х. О., *(1915)*, 439.

Изъ физико-химической лабораторіи Рижскаго Политехническаго Института.

Мобилизація... металловъ.

Нѣсколько замѣчаній по поводу статьи г. Тиля.

М. Центнершвера.

Послѣ появленія статьи „о скорости растворенія цинка“ [1]) появилась статья г. Тиля [2]), въ которой авторъ рѣзко выступаетъ противъ высказанныхъ нами взглядовъ. Полемика съ г. Тилемъ весьма облегчается вслѣдствіе того, что

1) авторъ кромѣ анализа цинка не приводитъ рѣшительно никакихъ новыхъ фактовъ въ пользу или противъ той или другой теоріи растворенія металловъ и

2) по собственному чистосердечному признанію автора, ему „несмотря на усиленное размышленіе (!) не удалось понять нашихъ взглядовъ“ [3]).

Въ дѣйствительности только этому обстоятельству можно приписать то, что г. Тиль доходитъ до утвержденія, будто „по Центнершверу и Заксу пассивному металлу соотвѣтствуетъ высшій неблагородный потенціалъ“, что, конечно, никогда нами не высказывалось и совершенно изъ нашихъ взглядовъ не вытекаетъ.

Изъ всѣхъ упрековъ, которыми г. Тиль осыпаетъ насъ [4]), заслуженнымъ является лишь одинъ: что мы „сильно отстали отъ новѣйшей литературы“, ибо мы дѣйствительно не цитировали статьи его (г. Тиля) и Брейнинга [5]). Но отъ этого мы потеряли немного, такъ какъ самъ авторъ признаетъ, что „согласно этой

---

[1]) Центнершверъ и Заксъ, Zeit. phys. Chem., **87**, 692 *(1914)*.

[2]) A. Thiel, Zeitschr. Elektroch.

[3]) Авторъ пишетъ: „Ich muss bekennen, dass es mir *trotz angestrengten Nachdenkens* nicht gelungen ist, ihre Ausführungen zu verstehen. (курсивъ нашъ).

[4]) Такъ напр., г. Тиль подозрѣваетъ насъ въ томъ, что мы никогда еще не видѣли пассивныхъ металловъ: „мнѣ кажется на основаніи замѣчанія на стр. 757, 7-я строка снизу, что авторы не знаютъ по собственному опыту, какъ выглядываютъ пассивные металлы“. Въ этомъ замѣчаніи мы приводимъ лишь весьма наглядное описаніе пассивности висмута, данное Эндрюсомъ [Pogg. Ann., **45**, 130 *(1838)*].

[5]) Zeit. anorg. Chem., **83**, 329 *(1913)*.

работѣ порядокъ слѣдованія металловъ, согласно ихъ добавочнымъ напряженіямъ, таковъ: платина и палладій, золото, серебро, мѣдь. никкель, желѣзо, — такъ что предположеніе Центнершвера и Закса, повидимому, превосходно подтверждается" [1]). Несмотря на то, нѣсколькими строками дальше авторъ приходитъ къ логическому выводу, что „слѣдовательно никакой общей зависимости не существуетъ между добавочнымъ напряженіемъ и упругостью растворенія". Замѣтимъ, что нами никогда не утверждалось, что между этими двумя величинами существуетъ пропорціональность, а только параллелизмъ. Этого общаго факта, который „превосходно подтверждается" изслѣдованіями г. Тиля и Брейнинга, не могутъ изгладить приведенныя г. Тилемъ исключенія, доказывающія въ лучшемъ случаѣ лишь то, что кромѣ упругости растворенія здѣсь оказываютъ вліяніе нѣкоторыя вторичныя причины (аггрегатное состояніе, капиллярность и т. д.).

Господину Тилю не нравится и то, что мы въ своей работѣ сослались на обстоятельное, выдающееся по своей точности изслѣдованіе Мыліуса о чистотѣ металловъ и въ особенности „кальбаумовскаго" цинка. Г. Тиль задалъ себѣ напрасный трудъ, растворяя 1 килограммъ химически чистаго цинка въ соляной кислотѣ, для того чтобы придти лишь къ заключенію, „что его результаты анализа только въ количественномъ отношеніи разнятся отъ результатовъ Мыліуса". Анализируя „черный осадокъ", покрывающій при растворенiи поверхность цинка, авторъ нашелъ въ немъ только свинецъ и кадмій. Авторъ совершенно не замѣтилъ, что осадокъ этотъ содержитъ значительное количество цинка и что именно этотъ губчатый цинкъ обладаетъ значительной активностью [3]). Еслибы г. Тиль обратилъ вниманіе на это обстоятельство, то онъ не видѣлъ бы „противорѣчія" между своими анализами и нашимъ утвержденіемъ, что примѣси свинца и кад-

---

[1]) Разрядка наша.

[2]) F. Mylius, Zeit. anorg. Chem., 74, 410 (1912).

[3]) Мы подвергли большую пластинку кальбаумовскаго цинка вѣсомъ въ 140 гр. дѣйствію 1250 куб. сант. $\frac{2}{1}$-норм. соляной кислоты. Послѣ того какъ реакція прекратилась, мы сняли съ поверхности цинка „черный осадокъ". Послѣ сушки вѣсъ осадка составлялъ 0,019 гр., а всего растворилось цинка 102,3 гр. Черный осадокъ легко растворился въ нѣсколькихъ капляхъ крѣпкой соляной кислоты. Въ растворѣ обнаружены: Pb, Cd и главнымъ образомъ, Zn.

мія не вліяютъ замѣтно на скорость растворенія цинка. Конечно, утвержденіе это основано на опытѣ [1]).

Терминологія составляетъ въ извѣстной степени дѣло личнаго вкуса. Мы назвали нерастворяющійся цинкъ пассивнымъ въ отличіе отъ активированнаго цинка, руководясь аналогіей явленій растворенія цинка съ явленіями пассивности, наблюденными относительно желѣза, хрома, никкеля и другихъ металловъ. Такое обозначеніе приходится не по вкусу г. Тилю. Онъ предлагаетъ другое. „Я предлагаю, пишетъ онъ, въ этомъ и въ другихъ подобныхъ случаяхъ говорить о „мобилизаціи" металла не склоннаго къ реакціи!!!"

Статья помѣчена: 17-го іюня с. г., т. е. недѣль за шесть до объявленія войны. Но повидимому воинственный пылъ уже тогда сильно повліялъ на душу автора, мѣшая ему съ надлежащимъ хладнокровіемъ обдумывать вопросы мирной науки.

Изъ химической лабораторіи Т-ва Прохоровской Трехгорной Мануфактуры.

Лейко-производныя индигоидныхъ красителей и ихъ этерификація.

Михаила Чиликина.

Какъ мною уже было указано [2]), индиго и другіе индигоидные красители сливаются въ одну общую группу веществъ, обладающихъ характерной для нихъ индофорной группировкой, дающей имъ свойства образовывать кубъ. Эта группировка

```
        O         O
        ||        ||
        C         C
       / \       / \
      R   C  =  C   R2
         /       \
        R1        R2
```

опредѣляетъ главныя химическія свойства этихъ веществъ и сближаетъ ихъ по реакціямъ съ хинонами конъюгированнаго типа.

---

[1]) Работа эта находится въ печати.

[2]) Ж. Р. Х. О. (*1912*), **44**, 505.

Одной изъ основныхъ реакцій является реакція возстановленія при помощи 2-хъ атомовъ водорода, при чемъ на основаніи моихъ изслѣдованій [1]) образуются двѣ изомерныя формы лейко-производнаго; при попыткахъ этерификаціи образуется производное кето-формы, не эфиръ, а хинолъ.

Мною въ настоящее время полученъ рядъ такихъ хиноловъ индиго и индигоидныхъ красящихъ веществъ, къ описанію которыхъ я и перехожу.

Для работы необходимо было сконструировать приборъ такъ, чтобы работать безъ доступа воздуха и съ отфильтрованнымъ возстановленнымъ красителемъ. Поэтому опытъ вели въ атмосферѣ водорода въ особомъ приборѣ, причемъ растворъ лейкосоединенія фильтровался внутрь колбы. Въ качествѣ возстановителя нельзя брать гидросульфитъ, т. к. при этомъ образуются производныя его, мѣшающія дальнѣйшей очисткѣ продукта, поэтому возстановленіе вели цинкомъ и ѣдкимъ натромъ. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ для осажденія Zn прибавляли соду, въ нѣкоторыхъ случаяхъ фильтровали прямо щелочной растворъ. Колба снабжалась обратнымъ холодильникомъ.

Реакцію вели при нагрѣваніи на водяной банѣ. Реакція въ случаѣ хорошо возстановленныхъ соединеній идетъ очень гладко; черезъ нѣкоторый промежутокъ времени все лейко-производное входитъ въ реакцію и чаще всего содержимое колбы раздѣляется на двѣ части: нерастворимую, высѣдающую на дно, часто маслоподобную, и водный щелочной растворъ. По охлажденіи фильтруемъ и отдѣляемъ первую часть.

Нерастворимая въ водѣ часть подвергалась обычно тѣмъ или другимъ переработкамъ съ цѣлью полученія въ чистомъ видѣ отдѣльныхъ кристаллическихъ фракцій. Обыкновенно состояла она изъ нѣсколькихъ родовъ кристалловъ, въ нѣкоторыхъ случаяхъ даже предполагалась водможность присутствія въ первыхъ порціяхъ первоначально взятаго красителя.

Въ виду того, что часто брали двойное противъ теоретическаго количества галоидопроизводнаго, въ большинствѣ случаевъ получали эфиръ хинола по OH группѣ и, такимъ образомъ, въ частицу красителя входило 2 углеводородныхъ остатка, одинъ— присоединенный къ углероду карбонильной группы, другой же замѣщалъ водородъ спиртоваго гидроксила.

---

[1]) Ж. Р. Х. О. (*1913*), **45**, 1834.

Метилхинолъ-индиго.

Метилъ-производное, продуктъ дѣйствія метилъ-сульфата на лейко-индиго готовили такъ.

Въ вышеупомянутый приборъ, вытѣснивъ изъ него токомъ водорода воздухъ, фильтровали щелочной растворъ лейко-индиго; растворъ этотъ готовили такъ: 15 гр. индиго сухого замѣшивали съ 15 гр. цинковой пыли и 50 гр. ѣдкаго натра 40°Be, прибавляли 300 куб. сант. горячей воды. Держали эту смѣсь при t° 50°. около $^1/_2$ часа. Индиго при этомъ возстановлялось и переходило въ растворъ въ видѣ щелочной соли лейко-производнаго. Отъ окислившагося индиго или отъ непрореагировавшей цинковой пыли растворъ изолировался фильтраціей въ колбу еще горячимъ. Фильтрованіе идетъ довольно медленно. Реакціонная колба въ это время находится на водяной банѣ съ температурой около 50°. По мѣрѣ фильтрованія въ колбу прибавляется черезъ обратно поставленный холодильникъ заранѣе отвѣшенное количество метилсульфата ($1^1/_2$ мол). Когда все прибавлено, поднимаютъ температуру водяной бани до кипѣнія и такъ нагрѣваютъ около 4 — 5 часовъ. Затѣмъ продуктъ реакціи былъ отфильтрованъ и кристаллизованъ.

Кристаллизація шла съ большимъ трудомъ, но послѣ значительныхъ усилій были получены кристаллы, которые нельзя назвать безцвѣтными, такъ какъ они отливаютъ почти чернымъ отливомъ, они почти черные въ отраженномъ свѣтѣ и почти прозрачны въ проходящемъ, темп. плавленія ихъ около 209°, при 235° начинается разложеніе, съ крѣпкой сѣрной кислотой даютъ оливковое окрашиваніе. Съ трудомъ растворимы во всѣхъ почти растворителяхъ, по выдѣленіи въ кристаллахъ. При сильномъ нагрѣваніи улетучиваются, давая пары, подобные индиго.

Анализъ полученнаго соединенія далъ слѣдующіе результаты:

Навѣска 0,1703 гр.; получено N = 15,1 куб. сант. при давленіи 746 мм. и t = 17°. Отсюда N = 10,09%; вычислено для $C_{17}H_{14}O_2N_2$ = 10,07%. Опредѣленія молекулярнаго вѣса не удалось сдѣлать, благодаря трудной растворимости въ бензолѣ и уксусной кислотѣ.

Формула строенія его должна быть на основаніи соображеній, приведенныхъ выше, такова:

$$\begin{array}{c} CH_3 \diagdown \quad \diagup OH \qquad\qquad O \\ C \qquad\qquad\qquad \| \\ \qquad\qquad\qquad\qquad C \\ C_6H_4 \langle \quad\quad \rangle C = C \langle \quad\quad \rangle C_6H_4 \\ \diagdown NH \diagup \qquad\qquad \diagdown NH \diagup \end{array}$$

Слѣдовательно, мы имѣемъ хинолоподобное соединеніе, если будемъ разсматривать индофорную группу индиго, какъ аналогичную хинонной группировкѣ, на основаніи подобія ихъ коньюгированной системы.

Этилъ-хинолъ-индиго.

Для приготовленія этилхинола индиго реакцію вели въ тѣхъ же условіяхъ, что и выше. (Въ реакцію вводили этиліодидъ въ количествѣ $1^1/_2$ мол.). Аппаратъ былъ собранъ такъ же, какъ и въ предыдущемъ случаѣ. Послѣ нагрѣванія въ теченіе 4 часовъ реакціонную смѣсь остудили, причемъ было отмѣчено, что окисленія лейко-производнаго, образованія индиго не происходило, т. е. все оно вошло въ реакцію. По охлажденіи фильтровали. Осадокъ темнаго цвѣта промывали на фильтрѣ водой и сушили, затѣмъ подвергали очисткѣ кристаллизаціей. Изъ фильтрата выпадаетъ при подкисленіи соляной кислотой осадокъ свѣтложелтаго цвѣта, обладающій коллоидальными свойствами, онъ при промываніи водой способенъ легко проходить черезъ фильтръ; осадокъ этотъ сушили на водяной банѣ.

Первый осадокъ темнаго цвѣта по высушиваніи растворяли въ чистомъ метиловомъ спиртѣ, при этомъ значительная часть, но не все, переходитъ въ растворъ. Остаются на фильтрѣ частицы индиго синяго и нѣкоторое количество сѣраго остатка, оказавшагося неорганическимъ и опредѣленнаго, какъ окись цинка; изъ спиртоваго раствора водой выдѣляется темный продуктъ въ видѣ легкаго порошка. Очистка была повторена еще разъ; темп. плавленія около 216° съ разложеніемъ. Образуетъ цинковую соль ярко-желтаго цвѣта, которая при кристаллизаціи изъ метиловаго спирта въ присутствіи нѣсколькихъ капель H_2SO_4 даетъ темный растворъ и выдѣляетъ отъ воды черный порошокъ.

Анализъ далъ слѣдующіе результаты:

Навѣска 0,1550 гр. даетъ 13 куб. сант. N при 753,5 мм. давленія и при 21°; отсюда N = 9,97%.

По теоріи для $C_{18}H_{16}N_2O_2$: слѣдуетъ N = 9,58%.

Для всѣхъ этихъ производныхъ индиго очень трудно добиться большой чистоты, т. к. ихъ трудно выдѣлить въ кристаллическомъ состояніи, методъ же осажденія не допускаетъ полной очистки вещества. На основаніи вышеприведенныхъ работъ моихъ, я придаю данному соединенію формулу строенія такую:

```
C2H5    OH        O
   \   /          ‖
    C             C
   / \           / \
C6H4   C  =  C     C6H4
   \  /       \   /
    NH          NH
```

Амилхинолъ-индиго.

Реакцію съ амилбромидомъ вели въ прежнихъ условіяхъ. Амилбромидъ съ трудомъ входитъ въ реакцію. Продуктъ реакціи сине-зеленаго цвѣта отфильтровывали отъ остальной жидкости; онъ пропитанъ маслянистымъ веществомъ, которое сначала удаляли просто фильтраціей, затѣмъ отгонкой на водяной банѣ. Оставшійся послѣ сушки порошокъ растворяли въ амиловомъ спиртѣ съ прибавкой крѣпкой сѣрной кислоты (нѣсколько капель), отфильтровывали и высаживалн водой. Осадокъ промывали спиртомъ и водой. Операцію повторили два раза, сушили въ водяномъ шкафу, темп. плавленія 160—162°, въ метиловомъ спиртѣ растворяется съ красноватымъ оттѣнкомъ; въ H_2SO_4 растворъ синезеленый.

Анализъ даетъ слѣдующія числа:

I. Навѣска 0,1602 гр. даетъ N — 12,25 куб. сант., при 766 мм. давленія и при температурѣ 20,5°. Отсюда N = 8,88%.

II. Навѣска 0,1945 гр. даетъ N — 14,85 куб. сант. при 759,5 мм. давленія и при температурѣ 19,5°. Отсюда N = 8,74%.

```
                C5H12   OH        O
                    \   /         ‖
                     C            C
                    / \          / \
Теорія для     C6H4    C  =  C     C6H4  = 8,38% N.
                    \  /      \   /
                     NH         NH
```

Тіоиндиго и Лейкотропъ.

Бензилъ-производныхъ тіоиндиго до сихъ поръ получено не было и не былъ извѣстенъ ихъ составъ. Въ настоящее время мною выдѣлено и изучено это новое производное. Прежде всего я опишу способъ полученія его при помощи реакціи съ хлористымъ диметилфенилбензиламмоніемъ.

Способъ приготовленія лейко-производнаго, описанный здѣсь мною, является весьма важнымъ технически. Для приготовленія такъ называемой чередки, крѣпкаго раствора лейко-производнаго, берутъ 30 гр. тіоиндигокрасной В, замѣшиваютъ съ 75 гр. ѣдкаго натра 40°Ве, прибавляютъ воды и 27 гр. гидросульфита сухаго въ порошкѣ, все доводятъ до 1 литра водой. Черезъ $^1/_2$ часа нагрѣванія при 45°Р. чередка готова. Красное индиго возстановляется въ лейко-соединеніе, растворимое въ водѣ въ видѣ натровой соли.

Полученную чередку смѣшиваемъ съ избыткомъ раствора хлористаго диметилфенилбензиламмонія. Чтобы избѣжать окисленія и получить сполна производное лейкотіоиндиго, брали нѣкоторый избытокъ возстановителя. На 1000 куб. сант. чередки брали 30 гр. гидросульфита и 100 гр. лейкотропа 0 въ водномъ растворѣ.

Смѣсь нагрѣвали до 45°Р около часа. Образовался маслянистый осадокъ. Жидкость съ осадка слили.

Осадокъ подвергли отгонкѣ съ водянымъ паромъ; при этомъ образовалось вновь нѣкоторое количество тіоиндиго, благодаря окисленію. На слѣдующій день осадокъ въ колбѣ застылъ, воду съ него слили и прибавили вновь нѣкоторое количество лейкотропа, гидросульфита и соды.

Послѣ новой отгонки водянымъ паромъ, непрореагировавшаго тіоиндиго въ колбѣ больше не осталось и нижній маслянистый слой застылъ въ сѣрую массу—бензиловое производное тіоиндиго. Отгонъ раздѣлился на два слоя, причемъ верхній маслянистый представляетъ изъ себя диметиланилинъ, образовавшійся изъ лейкотропа (высушенъ КОН и опредѣлена темп. кипѣнія). Сѣрый продуктъ застываетъ въ кристаллы съ низкой точкой плавленія; онъ былъ промытъ нѣсколько разъ водой, растертъ въ ступкѣ сперва съ водой, затѣмъ со слабой уксусной кислотой.

Отмытый и высушенный на воздухѣ сырый продуктъ плавился при 50° — 52°, растворимъ съ красноватымъ цвѣтомъ, оставляя сѣрый остатокъ, въ эфирѣ, въ спирту, ацетонѣ, бензолѣ, хлороформѣ, нѣсколько хуже въ лигроинѣ и петролейномъ эфирѣ. Въ сѣрной кислотѣ даетъ красноватобурый растворъ.

Сѣрый продуктъ былъ выдѣленъ изъ спирта съ прибавленіемъ воды 3 раза, при этомъ полученъ красноватый мелко-кристаллическій порошокъ съ темп плавленія около 56 — 57°, слегка маслянистый.

Элементарный анализъ:

I. Навѣска 0,2030 гр. дала 0,5326 гр. CO_2 и 0,0912 гр. H_2O (съ хромово-кислымъ свинцомъ).

II. Навѣска 0,2350 гр. дала 0,2696 гр. $BaSO_4$.

Теорія для $C_{16}H_9S_2O_2.CH_2C_6H_4$: C = 71,14%; H = 4,12%; S = 16,49.
I: C = 71,48%; H = 4,88%.
II: S = 16,18%.

Опредѣленіе молекулярнаго вѣса по кріоскопическому методу въ бензолѣ:

I. Навѣска вещества 0,0989 гр., растворителя 15,5192 гр., депрессія = 0,08.
II. „ „ 0,3026 гр., „ 15,5192 гр., „ = 0,25.

Вычисленъ молекулярный вѣсъ для $C_{16}H_9S_2O_2.CH_2.C_6H_5$ = 388.
Найдено: I = 398; II = 390.

Изъ результатовъ анализа мы видимъ, что данное соединеніе по общей формулѣ аналогично полученному мною изъ синяго индиго, почему, на основаніи изложеннаго въ прежнихъ нашихъ работахъ, ему слѣдуетъ придать такую формулы строенія:

```
C6H5CH2    OH          O
      \   /            ||
        C              C
      /   \          /   \
 C6H4      C  =  C        C6H4
      \   /          \   /
        S              S
```

Здѣсь, слѣдовательно, реакція идетъ, какъ и при индиго, а нормально; вмѣсто образованія простого эфира, мы получаемъ новое хинолоподобное соединеніе; происходитъ же это благодаря тому, что лейкопроизводное и здѣсь, какъ это было впервые мною доказано для индиго, находится въ растворѣ въ видѣ двухъ равновѣсныхъ формъ, т. е. мы имѣемъ явленіе кето-энолъ-изомеріи.

```
        OH              OH                      H    OH             O
        |               |                        \  /               ||
        C               C                         C                 C
      /   \\          //  \                     /   \             /   \
C6H4        C  —  C         C6H4   ⇆    C6H4         C  =  C          C6H4
      \   /           \   /                     \   /             \   /
        S               S                         S                 S
          энолъ-форма                                  кето-форма.
```

Доказанная мною кето-энолъ-изомерія сразу объясняетъ намъ

фактъ нейтрализаціи лейкооснованія индиго не 2-мя мол. NaOH, а меньшимъ количествомъ, но выше, чѣмъ 1-ой молекулой [1]).

Если-бы лейкотіоиндиго находилось въ растворѣ въ видѣ энолъ-формы, какъ это принималось всѣми раньше и для индиго, то и для нейтрализаціи было бы нужно 2 мол. NaOH, но присутствіе доказанной мною кето-формы понижаетъ основность лейкооснованія.

Ходъ приведенной мною реакціи выражается уравненіями, доказанными мною ранѣе, причемъ образуется сполна производное кето-формы.

$$C_6H_4\langle{}^{C(OH)}_{S}\rangle C - C\langle{}^{C(OH)}_{S}\rangle C_6H_4 + 2NaOH = C_6H_4\langle{}^{C(ONa)}_{S}\rangle C - C\langle{}^{C(ONa)}_{S}\rangle C_6H_4 + 2H_2O$$

$$\rightarrow C_6H_4\langle{}^{C(ONa)(CH_2C_6H_5)}_{S}\rangle C = C\langle{}^{C(Cl)(ONa)}_{S}\rangle C_6H_4$$

$$\rightarrow C_6H_4\langle{}^{C(ONa)(CH_2C_6H_5)}_{S}\rangle C = C\langle{}^{C=O}_{S}\rangle C_6H_4$$

Лейкопроизводныя тіоиндиго и ихъ этерификація.

Хинолы индиго, исключая болѣе или менѣе хорошо кристаллизующагося метилпроизводнаго, трудно получить въ хорошо кристаллизованномъ видѣ; осмоленіе этихъ продуктовъ происходитъ при каждой перекристаллизаціи; парализовать это отчасти возможно только при помощи кристаллизаціи въ замкнутомъ пространствѣ. Производныя тіоиндиго гораздо легче кристаллизуются и частію даютъ очень хорошіе безцвѣтные кристаллы. Но и здѣсь встрѣчаемся при всѣхъ перекристаллизаціяхъ съ осмоленіемъ продукта, хотя и въ меньшей степени. Реакція здѣсь идетъ довольно сложно, но участвовать въ ней могутъ уже только карбонильныя группы, а участіе S исключено, между тѣмъ какъ при индиго могло бы быть сомнѣніе и въ участіи NH - группъ. Въ

---

[1]) Knecht. R. G. 10. ч. III. Бинцъ и Рангъ; см. „Щелочность индиговыхъ кубовъ“, ст. Кнехта, пер. Г. Н. Прохорова подъ ред. М. Ч. Извѣстія О-ва для сод. ул. и р. м. п. *1913*, стр. 707.

настоящей работѣ главное вниманіе обращено на продукты этерификаціи кето-энолъ изомернаго лейкотіоиндиго, при этомъ получены въ присутствіи избытка галоидалкила эфиры хиноловъ тіоиндиго. Это представляетъ большія преимущества, т. к. сами хинолы даютъ съ цинкомъ соли, изолировать и изучать которые является труднымъ, а въ данномъ случаѣ эфиры легко поддаются кристаллизаціи. Для тіоиндиго получено производное при помощи іодистаго этила и хлористаго бензила.

Реакцію ведутъ въ томъ-же аппаратѣ, какъ и раньше. Растворъ лейкопроизводнаго готовимъ такъ: тіоиндиго красной 15 гр, смѣшиваемъ съ 15 гр. цинковой пыли и прибавляемъ сюда 50 гр. ѣдкаго натра 40° Be', добавляемъ 300 куб. сант. воды горячей, нагрѣваемъ до 50°. до образованія хорошаго куба, до полнаго возстановленія. Фильтруемъ въ колбу, наполненную водородомъ, прибавляемъ сюда іодистаго этила 30 гр. и нагрѣваемъ все на кипящей водяной банѣ при пропусканіи тока водорода.

Реакція закончилась черезъ 4 часа. Получился на днѣ осадокъ, расплавленный при нагрѣваніи и застывающій на холоду. Остудили и на утро отфильтровали; собранный на фитьтрѣ осадокъ сушили на воздухѣ, такъ какъ при болѣе высокой температурѣ онъ расплывался. По высыханіи его растерли въ ступкѣ съ бензоломъ и растворяли въ бензолѣ; при этомъ часть вещества не растворяется, нерастворившаяся представляетъ изъ себя главнымъ образомъ неорганическую часть, при прокаливаніи оставляетъ много золы — окиси цинка. Бензольный растворъ нагрѣвали съ прокаленнымъ углемъ и фильтровали. При охлажденіи и продолжительномъ стояніи въ колбѣ съ пробкой выпадаютъ кристаллы въ видѣ палочекъ почти черныхъ въ отраженномъ свѣтѣ и красныхъ въ проходящемъ. Ихъ немного и темп. плавленія оказалась 210° — 225°, кристаллы не очень чистые, ихъ еще разъ растворили въ бензолѣ и получили темные съ красноватымъ отливомъ кристаллы. Имѣлось подозрѣніе, что здѣсь мы получили тіоиндиго; качественная реакція съ сѣрной кислотой дала результаты, близкіе къ тіоиндиго, приняли эти кристаллы за тіоиндиго. Ихъ выдѣлилось очень немного, съ H_2SO_4 даютъ грязно-зеленое окрашиваніе, тіоиндиго—синезеленое чистое. Фильтратъ отъ первыхъ кристалловъ нагрѣли еще разъ съ животнымъ углемъ, отфильтровали и поставили кристаллизоваться. Черезъ нѣкоторое время стали выдѣляться на днѣ кристаллизатора правильные кристаллы шестиугольной формы, безцвѣтные; часть ихъ была выдѣлена.

промыта бензоломъ, они плавились при 140° — 142°. въ жидкость краснаго цвѣта; этихъ кристалловъ выпало довольно значительное количество. Магма оранжевая. Отмывали ихъ бензоломъ и затѣмъ эфиромъ. Отмываются кристаллы съ большимъ трудомъ, легко покрываются смолистой оранжевой магмой. Кристаллы эти съ трудомъ растворяются въ эфирѣ, легко въ бензолѣ. Перекристаллизованы они были изъ бензола + эфиръ, темп. плавленія перекристаллизованныхъ = 145° — 146°, при дѣйствіи H_2SO_4 даютъ растворъ темнооранжевый, почти мѣдный.

Изъ эфира кристаллизуются въ видѣ мелкихъ безцвѣтныхъ блестокъ, осмоляются въ желтую маточную жидкость, отъ которой съ трудомъ отмываются. Изъ маточной жидкости и изъ боковой корки кристалловъ выкристаллизовывали еще кристаллы бѣлаго цвѣта съ температурой плавленія 100° — 102°, послѣ перекристаллизаціи темп. плавленія 104° — 105°, даютъ съ сѣрной кислотой ярко оранжевую окраску, которая при стояніи переходитъ въ оливъ, а затѣмъ постепенно черезъ нѣсколько часовъ выдѣляетъ по краямъ тіоиндиго, особенно при прибавленіи воды къ позеленѣвшему раствору.

Очевидно происходитъ распаденіе.

Анализъ кристалловъ темп. плавленія 104° — 105° далъ такіе результаты: Навѣска 0,2210 гр. вещества даетъ 0,29683 гр. $BaSO_4$; отсюда имѣемъ S = 18,41%.

Анализъ кристалловъ съ темп. плавленія 144°,5 — 145°,5 (главная фракція) правильной формы кристаллы, при плавленіи краснѣютъ.

Навѣска 0,1069 гр. дала 0,1425 гр. $BaSO_4$; откуда S = 18,30%.

Теорія для хинола $C_{18}H_{24}S_2O_2$ требуетъ 19,63% S.

Теорія для эфира хинола $C_{20}H_{18}S_2O_2$ требуетъ 18,07% S.

Такъ какъ кристаллы эти хорошо растворимы въ бензолѣ, удалось опредѣлить ихъ молекулярный вѣсъ, какъ по повышенію температуры кипѣнія, такъ и по пониженію температуры замерзанія.

Опредѣленіе молекулярнаго вѣса по повышенію температуры кипѣнія растворителя производили въ приборѣ Бекмана съ усовершенствованіями 1903 года, описаннымъ въ Zeit. phys. Chem., **40** (*1903*).

Для кристалловъ съ темп. плавленія 144°,5 — 145°,5, имѣемъ такіе результаты. Навѣска 0,1012 гр., при объемѣ бензола 12 куб. сант.; депрессія 0°,08; отсюда *M* = 337; теорія = 354.

Опредѣленіе молекулярнаго вѣса по пониженію температуры замерзанія производили также въ бензолѣ.

Навѣска 0,4000 гр., растворителя 22,666 гр. Депрессія 0°,27.

Отсюда имѣемъ *M* = 332; теорія — 354.

Такимъ образомъ, имѣемъ этиловый эфиръ этилхинола тіоиндиго, т. е.

$$\begin{array}{c} C_2H_5 \quad OC_2H_5 \qquad\qquad O \\ \diagdown\;\diagup \qquad\qquad\quad \| \\ C \qquad\qquad\quad C \\ C_6H_4\!\!<\!\!\!\begin{array}{c}\\ \\ S\end{array}\!\!\!>\!C = C\!<\!\!\!\begin{array}{c}\\ \\ S\end{array}\!\!\!>\!C_6H_4 = C_{20}H_{18}S_2O_2. \end{array}$$

Бензилхинолъ тіоиндиго.

Бензиловое производное или, вѣрнѣе, его бензиловый эфиръ готовили тѣмъ-же способомъ, какъ и вышеприведенное этилпроизводное; въ реакцію брали вмѣсто іодистаго этила двойное противъ теоретическаго количество хлористаго бензила. Реакція идетъ очень чисто и заканчивается въ 4 — 5 часовъ сполна. Въ колбѣ при остываніи выдѣляется застывающій нижній слой нерастворимаго вещества.

Часть розовыхъ кристалловъ выпадаетъ по стѣнкамъ колбы. Отфильтровываемъ нерастворимую свѣтло-розовую массу и тщательно промываемъ водой, затѣмъ сушимъ. И здѣсь фильтратъ выдѣляетъ при подкисленіи соляной кислотой значительное количество тѣлеснаго цвѣта осадка.

Высушенный первый осадокъ растворяли въ бензолѣ при нагрѣваніи и отфильтровали отъ нерастворимаго, что оказалось въ большей своей части неорганическимъ веществомъ = окись цинка; нагрѣвали фильтратъ съ прокаленнымъ животнымъ углемъ и оставляли кристаллизоваться въ колбѣ съ пробкой.

Растворъ въ бензолѣ ярко-краснаго цвѣта съ мелкой желтой флюоресценціей; цвѣтъ раствора очень похожъ на растворы трифенилметановыхъ красящихъ веществъ. При стояніи начали выдѣляться сначала палочки темныя въ отраженномъ и ярко красныя въ проходящемъ свѣтѣ, при дѣйствіи сѣрной кислоты зеленая окраска=тіоиндиго. Отдѣлили. При дальнѣйшей быстрой кристаллизаціи выпали мелкіе кристаллы киноварнаго цвѣта вмѣстѣ съ желтоватыми. При медленной повторительной кристаллизаціи выдѣлили мелкіе розовые кристаллы, темп. плавленія = 211°—211°,5 въ красную жидкость.

Отъ сѣрной кислоты окраска желтая; затѣмъ краснѣетъ.

Остальная масса кристалловъ слабо желторозовая плавилась 160° — 160°,5 въ мутную жидкость, дѣлающуюся прозрачной при 191° — 192°.

Въ бензолѣ растворяется снова съ розовымъ цвѣтомъ, при перекристаллизаціи изъ бензола + эфиръ получили три фракціи: а) кристаллы 182° — 185°; в) по краямъ выдѣлились желтые мелкіе кристаллы съ темп. плавленія 125° — 146° въ красную жидкость; остатокъ с) 163° — 173°, при 201° прозрачный.

Изъ в) при помощи эфира выдѣлили небольшое количество кристалловъ бѣлыхъ съ темп. плавленія 141° — 142°; изъ с) выдѣлены розоватые кристаллы темп. плавленія 193° — 198°.

Фракціи 182° — 185° соединены съ 193° — 198°. Кристаллизовали въ замкнутомъ пространствѣ изъ бензола + эфиръ. Выдѣлились кристаллы красные, не плавящіеся при 240°, съ H_2SO_4 — синезеленая окраска = тіоиндиго, отфильтровали.

Далѣе выдѣлились розоватые кристаллы съ темп. плавленія 200° — 201° (размягчаются при 198,5), съ H_2SO_4 — красное окрашиваніе.

Чистыхъ кристалловъ 141° — 142° удается выдѣлить мало, т. к. происходитъ частію какое-то невыясненное превращеніе вещества во время перекристаллизаціи, а частью прямо осмоленіе. Напримѣръ, вещество съ темп. плавленія 211° — 211°,5 послѣ опредѣленія молекулярнаго вѣса по пониженію темп. замерзанія бензола, дало уже, будучи выкристаллизовано, температуру 205° — 206°,5.

Главная фракція, выдѣленная мною, плавилась при 211° — 211°,5 въ красную жидкость. Мелкіе кристаллы розоватаго цвѣта почти порошкообразные. Хорошо растворимы въ бензолѣ, много хуже въ эфирѣ. Эти кристаллы проанализировали для опредѣленія сѣры по Каріусу. Разложеніе азотной к-той, даже дымящейся красной, идетъ довольно трудно; температуру необходимо держать при 300°.

Жидкость послѣ разбавленія водой слегка окрасилась въ синій цвѣтъ.

Навѣска вещества 0,1767 гр. дала $BaSO_4$ = 0,1711 гр., откуда имѣемъ 13,27% S.

Теорія для $C_{33}H_{16}S_2O_2$: S = 16,4% (хинолъ).
„ „ $C_{30}H_{22}S_2O_2$: „ = 13,38% (эфиръ хинола).

Отсюда для этого соединенія имѣемъ такую формулу строенія:

```
       C6H5CH2      O.CH2C6H5
              \    /
               C                 CO
              / \               /  \
       C6H4 <     > C  =  C <        > C6H4
              \ /               \  /
               S                 S
```

Бензоловый эфиръ бензилхинола тіоиндиго.

Производныя тіоиндиго шарлаха R.

Кромѣ тіоиндиго въ группѣ индигоидныхъ красителей, содержащихъ сѣру, важны тіоиндиго шарлахъ R и циба шарлахъ G (или тіоиндиго шарлахъ 2G).

Оба эти соединенія и были введены мною въ реакцію эфирообразованія (въ видѣ лейкопроизводныхъ). Въ условіяхъ, приведенныхъ выше, дѣйствовали на хорошо возстановленное соединеніе 2 мол. іодистаго этила.

Послѣ довольно продолжительнаго нагрѣванія реакція закончилась полнымъ обезцвѣчиваніемъ раствора и раздѣленіемъ его на два слоя; нижній маслянистый слой при охлажденіи застываетъ въ красноватую хрупкую массу, которую мы отфильтровываемъ и промываемъ тщательно водою.

При попыткѣ сушить въ сушильномъ шкафу осадокъ плавится, почему приходится сушить его на воздухѣ. Высушенную почти кристаллическую массу растираемъ тщательно въ ступкѣ и растворяемъ въ бензолѣ при слабомъ нагрѣваніи. Часть кристалловъ не растворяется, ихъ отфильтровываемъ; нерастворимое является смѣсью окиси цинка и непрореагировавшаго окисленнаго первоначальнаго продукта. Фильтратъ нагрѣваемъ съ животнымъ углемъ, отфильтровываемъ и даемъ ему кристаллизоваться. Выпадаютъ кристаллы, ихъ съ трудомъ отдѣляемъ отъ маслянистой магмы, промываемъ чистымъ бензоломъ. Полученные кристаллы еще разъ растворяемъ въ бензолѣ и даемъ изъ него кристаллизоваться въ замкнутой колбѣ. Скоро выдѣляются бѣлые кристаллы.

Ихъ собрали, промыли, темп. плавл. 160° — 161°; черезъ нѣкоторое время выпали еще кристаллы съ темп. плавленія 165°,5 — 166°,5. Плавится въ прозрачную жидкость, кристаллы бѣлые, отъ крѣпкой H_2SO_4 — оранжевое окрашиваніе; главная масса бѣлыхъ кристалловъ плавилась 166°,5. Особенно важно было здѣсь опредѣлить молекулярной вѣсъ, потому что молекула этого красителя несимметричная и можно было ожидать разложенія.

Молекулярный вѣсъ опредѣляли кріоскопическимъ методомъ въ бензолѣ.

Навѣска 0,1750 гр., при 21,25 гр., растворителя дала депрессію 0°,125, что даетъ: $M = 329{,}5$. Теорія требуетъ $M = 334$.

Слѣдовательно, разложенія вещества не происходило и мы имѣемъ соединеніе съ формулой строенія или

$$\begin{array}{ccccc} C_2H_5 & & O.C_2H_5 & & O \\ & \diagdown\ \diagup & & & \| \\ & C & & & C \\ C_6H_4 & \diagup\ \diagdown & C = C & \diagup\ \diagdown & NH \\ & \diagdown\ \diagup & & \diagdown\ \diagup & \\ & S & & & C_6H_4 \end{array}$$

или:

$$\begin{array}{ccccc} O & & C_2H_5 & & O.C_2H_5 \\ \| & & & \diagdown\ \diagup & \\ C & & & C & \\ C_6H_4 & \diagup\ \diagdown & C = C & \diagup\ \diagdown & NH \\ & \diagdown\ \diagup & & \diagdown\ \diagup & \\ & S & & & C_6H_4 \end{array}$$

Если ввести въ реакцію хлористый бензилъ, то послѣ кристаллизаціи получаемъ свѣтложелтый мелкокристаллическій порошокъ, возгоняющійся съ желтыми парами. Температура плавленія его 198,5° — 200° въ красную жидкость; построенъ онъ можетъ быть по одному изъ двухъ вышеприведенныхъ типовъ. Отъ крѣпкой сѣрной кислоты окрашиваніе оранжевое.

Тіоиндиго шарлахъ GG или Циба-шарлахъ G способенъ давать вышеприведенныя соединенія, іодистый этилъ даетъ соединеніе съ температурой плавленія = 194°—195°; ярко красновато-оранжевый мелкокристаллич. порошокъ; отъ крѣпкой сѣрной к-ты травянисто-зеленое окрашиваніе. Формула строенія:

$$\begin{array}{ccccc} C_2H_5 & & O.C_2H_5 & & O \\ & \diagdown\ \diagup & & & \| \\ & C & & & C \\ & & & \diagup\ \diagdown & \\ C_6H_4 & \diagup\ \diagdown & C = C & \text{———} & C_{10}H_6. \\ & \diagdown\ \diagup & & & \\ & S & & & \end{array}$$

Изъ технической лабораторіи Московскаго Университета.

О галоидопроизводныхъ углеводородовъ ряда дифенилметана.

А. М. Настюкова и В. Ф. Андреева.

Изъ возможныхъ галоидопроизводныхъ дифенилметана и его гомологовъ, замѣщенныхъ въ ядрѣ, извѣстны лишь немногіе. Мы нашли общій способъ полученія ихъ, оказавшійся пригоднымъ во многихъ случаяхъ. Это тотъ же способъ дѣйствія смѣси сѣрной кислоты съ формалиномъ въ опредѣленныхъ пропорціяхъ при нагрѣваніи на галоидопроизводные углеводородовъ ряда бензола,

какой былъ раньше предложенъ А. М. Настюковымъ [1]) для полученія дифенилметана изъ бензола и дитолилметана изъ толуола. Мы опишемъ здѣсь полученіе неизвѣстнаго до сихъ поръ изомера дихлордифенилметана и также неизвѣстныхъ еще дихлордитолилметановъ.

Дихлордифенилметанъ.

Какъ раньше А. М. Настюковъ [2]) могъ получить изъ бензола при дѣйствіи на него крѣпкой сѣрной кислоты и формалина аморфный нерастворимый продуктъ реакціи, фенилформолъ (или формолитъ), дающій при сухой перегонкѣ дифенилметанъ, а при уменьшеніи концентраціи сѣрной кислоты дифенилметанъ непосредственно изъ бензола въ такихъ-же выходахъ, какъ теперь мы могли получить изъ монохлорбензола или соотвѣтственный нерастворимый формолитъ, дающій при сухой перегонкѣ дихлордифенилметанъ, или, уменьшая концентрацію сѣрной кислоты, дихлордифенилметанъ непосредственно изъ хлорбензола въ такихъ же выходахъ, минуя сухую перегонку. То-же самое наблюдается и для другихъ галоидопроизводныхъ.

Болѣе того, въ нѣкоторыхъ случаяхъ были получены и такъ называемые растворимые формолиты (напр., для α-хлорнафталина), совершенно аналогичные описаннымъ А. М. Настюковымъ [3]) и полученнымъ имъ изъ погоновъ нефти. — Дихлордифенилметанъ мы вначалѣ и приготовили сухой перегонкой соотвѣтственнаго формолита.

100 куб. сант. монохлорбензола было смѣшано съ 200 куб. сант. крѣпкой сѣрной кислоты, къ смѣси осторожно, при взбалтываніи, прибавлялось постепенно 100 куб. сант. формалина. Смѣсь по окончаніи реакціи выливалась въ воду, прибавлялся избытокъ амміака и образовавшійся формолитъ отфильтровывался на отсасывательной воронкѣ и промывался водой, а затѣмъ водой съ ацетономъ. Получался сухой желтый порошокъ въ количествѣ около 80 гр. — При сухой перегонкѣ изъ небольшой тугоплавкой реторты онъ давалъ 35 гр. жидкаго дестилата, который извлекался эфиромъ, промывался водой и содой и послѣ сушки и

[1]) Ж. Р. Х. О., *1908*, **40**, 1376.
[2]) Ж. Р. Х. О., *1903*, **35**, 824.
[3]) Ж. Р. Х. О., *1910*, **42**, 1604.

отгонки эфира фракціонировался. Первая фракціонировка дала такіе результаты:

1)	отъ 50° до 120°	. . . .	0,750 гр.
2)	„ 120° „ 150°	. . . .	0,280 „
3)	„ 150° „ 315°	. . . .	1,330 „
4)	„ 315° — 317° — 325°	. . . . .	18,000 „
5)	„ 325° „ 335°	. . . .	2,170 „
6)	„ 335° „ 355°	. . . .	1,230 „

Остальное — пекъ.

Такимъ образомъ, сразу ясно опредѣлилась главная фракція, именно 4-ая, которая затѣмъ и была вторично перегнана съ дефлегматоромъ и почти цѣликомъ перешла при 317°—318°; слѣдовательно, выходъ ея составляетъ при описанномъ способѣ полученія около 15°/₀ отъ взятаго монохлорбензола. Фракція эта и представляетъ изъ себя дихлордифенилметанъ, какъ показываетъ ея изслѣдованіе.

Это тяжелая, почти безцвѣтная жидкость, съ слабымъ сладковатымъ запахомъ, слабо флуоресцирующая.

$$d\frac{21}{21} = 1,2336; \quad n_{19,6} = 1,5948.$$

Анализъ ея далъ слѣдующіе результаты:

Опредѣленіе C и H: I. Навѣска — 0,1893 гр.; CO_2 — 0,4557 гр.; H_2O — 0,0685 гр.; II. Навѣска — 0,2234 гр.; CO_2 — 0,5422 гр.; H_2O — 0,0891 гр.

Опредѣленіе хлора: I. Навѣска — 0,1436 гр.; AgCl — 0,1651 гр.; II. Нав. — 0,1079 гр.; AgCl — 0,1287 гр.; III. Навѣска — 0,1984 гр.; AgCl — 0,2344 гр.

Опредѣленіе молекулярнаго вѣса: I. Навѣска — 0,3233 гр.; бензола — 19,63 гр.: Δ — 0°,389. II. Навѣска — 0,6631 гр.; бензола — 19,63 гр.; Δ — 0°,757.

		C	H	Cl	*M*
Найдено:	I —	65,61;	4,01;	29,24;	214
	II —	66,11;	4,46;	29,65;	223
	III	—	—	29,33;	—
Вычислено для $CH_2(C_6H_4Cl)_2$:		65,82;	4,25;	29,94;	237

Тотъ-же дихлордифенилметанъ получается непосредственно нагрѣваніемъ въ колбѣ съ обратнымъ холодильникомъ въ теченіе двухъ часовъ при взбалтываніи смѣси 100 куб. сант. монохлорбензола съ 90 куб. сант. крѣпкой сѣрной кислоты, предварительно смѣшанной съ 50 куб. сант. формалина. — По окончаніи реакціи смѣсь выливается въ воду, извлекается эфиромъ, эфирный растворъ сушится сплавленнымъ поташомъ и, по отгонкѣ эфира, фракціонируется. — Результаты фракціонировки, послѣ отгонки 50 куб. сант. невошедшаго въ реакцію монохлорбензола:

1. Отъ	300°	до	317°	. . . .	4 гр.
2. „	317°	„	322°	. . . .	15 „
3. „	322°	„	325°	. . . .	3,8 „
4. „	325°	„	338°	. . . .	4 „

Опытъ повторялся неоднократно съ тѣмъ-же результатомъ: всегда выходы дихлордифенилметана равнялись 15 гр. отъ 100 куб. сант. взятаго монохлорбензола, съ той, однако, разницей по сравненію съ полученіемъ дихлордифенилметана путемъ сухой перегонки, что въ этомъ послѣднемъ случаѣ невошедшій въ реакцію хлорбензолъ терялся, а въ первомъ случаѣ отгонялся въ количествѣ 50%, слѣдовательно выходы дихлордифенилметана, разсчитанные на вошедшій въ реакцію монохлорбензолъ, повышались вдвое, составляя около 30%. — Для полученнаго такимъ путемъ дихлордифенилметана: $d^{25}/_{20} = 1{,}2342$; $n_{19,7^\circ} = 1{,}5950$.

Если взять на 100 куб. сант. монохлорбензола 50 куб. сант. крѣпкой сѣрной кислоты и 50 куб. сант. формалина, то реакція не идетъ. При 75 куб. сант. сѣрной кислоты и 50 куб. сант. формалина на 100 куб. сант. монохлорбензола выходъ дихлордифенилметана равнялся лишь 5 гр. — Въ этомъ случаѣ получается также ничтожное количество твердаго 4,4′ — дихлордифенилметана, кипящаго при 237° и плавящагося при 55°, описаннаго Монтанетъ [1]). Нашъ дихлордифенилметанъ замерзаетъ въ охладительной смѣси, плавится около 8° и кипитъ ниже 4,4′ — дихлордифенилметана. Точно также при окисленіи въ кетонъ, мы не получили 4,4′ — дихлорбензофенона, а получили кетонъ до сихъ поръ неизвѣстный. — Окисленіе велось хлористымъ хромиломъ, приготовленнымъ по Этану [2]), въ условіяхъ, указанныхъ Вейлеромъ [3]). 11 гр. дихлодифенилметана растворялись въ 100 гр. сѣроуглерода, высушеннаго хлористымъ кальціемъ, и къ раствору въ теченіе получаса прибавлялось постепенно 18 гр. хлористаго хромила, причемъ замѣчалось слабое разогрѣваніе, послѣ чего смѣсь была оставлена на холоду на 15 часовъ. Выпавшій осадокъ отфильтровывался и осторожно разлагался водой, кетонъ извлекался эфиромъ и очищался переводомъ черезъ бисульфитное производное. Выходъ 3 гр. — Перекристализованный изъ — кипящаго спирта плавится при 126° — 127°, тогда какъ

---

[1]) Cbl., *1907*, B. I, S. 477.
[2]) Ann. chim. phys. [5], **22**, 218.
[3]) Ber., **32**, 1050.

4,4'-дихлорбензофенонъ плавится по Дитриху [1]), по Норрису и Грину [2]) и по Монтаню [3]) при 144°,5.

Нашъ кетонъ мы перевели затѣмъ въ оксимъ. 2 гр. кетона были растворены въ 20 куб. сант. абсолютнаго спирта, разбавлены воднымъ растворомъ 5,1 гр. ѣдкаго кали въ 4,3 куб. сант. воды и затѣмъ смѣшаны съ растворомъ 2,1 гр. солянокислаго гидроксиламина въ 4,2 куб. сант. воды. Смѣсь оставлялась на холоду въ теченіе 15 часовъ, послѣ чего подкислялась слабой соляной кислотой: тогда выпадалъ кристаллическій оксимъ. Дважды перекристаллизованный изъ горячаго спирта имѣлъ видъ короткихъ, тонкихъ иголъ и плавился при 132° — 133°. Выходъ 0,8 гр. Оксимъ 4,4'-дихлорбензофенона плавится при 135° [1]). Несмотря на близость температуръ плавленія оксимовъ, мы видимъ, однако, что полученный нами дихлордифенилметанъ никоимъ образомъ не представляетъ изъ себя 4,4'-дихлордифенилметана Монтаня.

Въ то-же время это и не 2,2'-дихлордифенилметанъ, такъ какъ по Норрису и Твигу [4]) 2,2'-дихлорбензофенонъ вещество жидкое. Слѣдовательно, можно предполагать, что полученный нами дихлордифенилметанъ имѣетъ строеніе 3,3'-дихлордифенилметана, если только имѣть въ виду симметрическое строеніе.

Дихлордитолилметаны.

Дихлордитолилметанъ изъ *о*-хлортолуола получался по вышеуказанному способу нагрѣваніемъ 62 куб. сант. *о*-хлортолуола съ 56 куб. сант. крѣпкой сѣрной кислоты и 31 куб. сант. формалина. При фракціонировкѣ было отогнано 31 куб. сант., не вошедшаго въ реакцію *о*-хлортолуола, т. е. ровно половина, а затѣмъ были получены такія фракціи:

1) Отъ	335°	до	340°	2 гр.
2) „	340°	„	343°	9 „
3) „	343°	„	345°	2,5 „
4) „	345°	„	352°	5,3 „

Послѣ второй фракціонировки третьей и четвертой фракціи получилось лишь нѣсколько капель: онѣ почти цѣликомъ отошли къ главной фракціи съ т. кип. 340° — 343°, выходы каковой со-

---

[1]) Ann. chim. phys. [*1891*], **264**, 175.

[2]) Am. Chem. J., *1901*, **26**, 492.

[3]) Cbl., *1902*, (I), 1013.

[4]) Am. Chem. J., *1903*, **30**, 392.

ставляютъ такимъ образомъ около 16 гр., или около 40% — отъ вошедшаго въ реакцію *о*-хлортолуола.

Дихлордитолилметанъ, кипящій при 340° — 343°, въ охладительной смѣси не замерзаетъ, представляетъ изъ себя безцвѣтную жидкость, подобную дихлордифенилметану, и имѣетъ

$$d\frac{20}{20} = 1,2232 \text{ и } n_{19°,7} = 1,5900.$$

Анализъ его далъ такіе результаты: навѣска — 0,2019 гр.; CO_2—0,4976 гр.; H_2O — 0,0930 гр.

Опредѣленіе хлора: навѣска — 0,2129 гр.; AgCl — 0,2257 гр.

Опредѣленіе молекулярнаго вѣса по замерзанію: I. Навѣска — 0,4120 гр.; бензола — 18,64 гр.; Δ — 0°,429. II. Навѣска — 0,8129 гр.; бензола — 18,64 гр.; Δ — 0°,859.

	Найдено:	Вычислено для $(CH_3.C_6H_3Cl)_2CH_2$:
C	67,40%	67,93%
H	5,44 „	5,32 „
Cl	26,21 „	26,75 „
M I	258 „	265 „
M II	253 „	

Этотъ дихлордитолилметанъ окислялся по описанному выше способу въ кетонъ: 3 гр. его, растворенные въ 30 гр. сѣроуглерода, окислялись на холоду 5,4 гр. хлористаго хромила, растворенннаго въ 225 гр. сѣроуглерода. Полученный дихлортолуфенонъ, перекристаллизованный изъ кипящаго абсолютнаго спирта, плавился при 132°—133°.

Опредѣленіе въ дихлортолуфенонѣ хлора: навѣска — 0,0911 гр.; AgCl — 0,0914 гр.

Найдено хлора: — 24,81%; вычислено для $(CH_3.C_6H_3Cl)_2CO$ — 25,33%.

Дихлордитолилметанъ изъ *п*-хлортолуола готовился описаннымъ выше способомъ непосредственной конденсаціей изъ 42 куб. сант. *п*-хлортолуола, 21 куб. сант. формалина и 37 куб. сант. крѣпкой сѣрной кислоты. Получающійся жидкій продуктъ конденсаціи долженъ быть перегнанъ подъ уменьшеннымъ давленіемъ, такъ какъ иначе онъ разлагается. По отгонкѣ 15 куб. сант. не вошедшаго въ реакцію *п*-хлортолуола, осталось 10,8 гр. маслообразной жидкости, которая перегонялась при 232°—238° при 65 мм. давленія; послѣ повторныхъ фракціонировокъ кипитъ при 205° при 20 мм. давленія. Охлажденная ниже нуля, а затѣмъ поставленная на продолжительное время въ ледяной шкафъ, затвердѣла въ однородную кристаллическую массу. Дважды перекристаллизо-

ванные изъ абсолютнаго спирта кристалы имѣли видъ безцвѣтныхъ плоскихъ иголъ съ т. пл. 42°.

Опредѣленіе хлора: I. Навѣска — 0,1954 гр.; AgCl — 0,2127 гр.; II. Нав. — 0,1562 гр.; AgCl — 0,1678 гр.

Опредѣленіе молекулярнаго вѣса по замерзанію: I. Навѣска — 0,2610 гр.; бензола — 18,95 гр.; Δ — 0°,298. II. Навѣска — 0,5223 гр.; бензола — 18,95 гр.; Δ — 0°,562.

		Найдено:	Вычислено для $(CH_3.C_6H_3Cl)_2CH_2$:
Cl	I	26,86%	26,75%
	II	26,57 „	
M	I	278 „	265.
	II	245 „	

Кетона, по случайнымъ обстоятельствамъ, приготовлено не было.

Изъ двузамѣщенныхъ бензоловъ опытъ былъ сдѣланъ съ *п*-дихлорбензоломъ, но реакція въ данномъ случаѣ не шла ни при какомъ избыткѣ сѣрной кислоты.

Изъ лабораторіи общей химіи Петроградскаго Политехническаго Института.

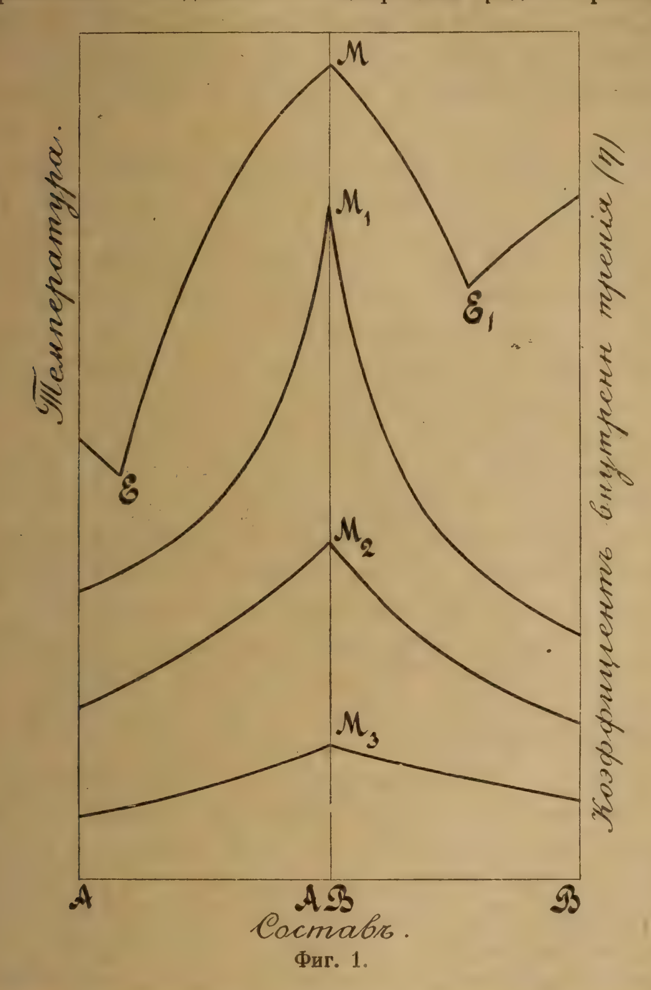
О соотношеніяхъ между діаграммами плавкости и внутренняго тренія двойныхъ системъ.

И. Курнакова, Д. Кроткова и М. Оксмана.

(Доложено въ засѣданіи Физико-Математическаго Отдѣленія Имп. Акад. Наукъ 12 ноября 1914 г.).

Измѣреніе внутренняго тренія или вязкости является однимъ изъ наиболѣе чувствительнымъ пріемомъ для опредѣленія химическаго взаимодѣйствія въ жидкихъ и твердыхъ системахъ. Во многихъ случаяхъ вискозиметрія имѣетъ преимущества даже передъ такимъ основнымъ физико-химическимъ методомъ, какъ термическій анализъ, получающій непрерывно новыя области для своего примѣненія. Такъ, напримѣръ, малая способность къ кристаллизаціи представляетъ существенное препятствіе для термическаго метода, между тѣмъ какъ въ жидкихъ, некристаллизующихся веществахъ мы имѣемъ весьма подходящіе объекты для наблюденій надъ внутреннимъ треніемъ.

Ранѣе, на нѣсколькихъ общихъ примѣрахъ уже удалось показать существованіе соотношеній между основными типами діаграммъ плавкости и внутренняго тренія двойныхъ системъ [1]). Образованіе экзотермическаго соединенія въ однородной средѣ сопровождается



Фиг. 1.

обыкновенно возрастаніемъ вязкости. Особенно характерны тѣ жидкія системы, въ которыхъ опредѣленное соединеніе *AB* смѣшивается со своими компонентами *A* и *B*.

---

1) Н. Курнаковъ и И. Квятъ. Изв. Петрогр. Политехн. Инст., **20**, 661 *(1913)*; Ж. Р. Х. О., **44**, 479 *(1912)*. Н. Курнаковъ и Н. Ефремовъ. Ж. Р. Х. О., **45**, 329 (*1913*); Zeit. phys. Chem., **85**, 401 *(1913)*. Н. Подкопаевъ. Ж. Р. Х. О., **44**, 481, 1005 (*1912*).

Если выдѣленіе теплоты значительно и соединеніе AB (фиг. 1) не диссоціируется въ предѣлахъ существованія жидкой фазы, то изотермы внутренняго тренія представляются въ видѣ двухъ отдѣльныхъ вѣтвей, которыя пересѣкаются въ сингулярныхъ или дальтоновскихъ точкахъ M_1, M_2, M_3. Составъ послѣднихъ отвѣчаетъ раціональному отношенію AB, которое сохраняется постояннымъ при измѣненіи температуры и другихъ факторовъ равновѣсія системы [1]).

На той же ординатѣ AB находится максимальная или дистектическая точка M діаграммы плавкости; ей соотвѣтствуетъ пересѣченіе кривыхъ плавкости EM и E_1M_1, опредѣляющихъ область кристаллизаціи соединенія AB при затвердѣніи жидкаго раствора.

Типическіе примѣры подобныхъ отношеній мы встрѣчаемъ въ двойныхъ системахъ, компонентами которыхъ являются амины и горчичныя масла; при взаимной реакціи получаются замѣщенные тіокарбамиды, способные къ смѣшенію въ жидкомъ состояніи, какъ съ аминами, такъ и съ горчичными маслами.

Во многихъ двойныхъ жидкихъ системахъ изотерма внутренняго тренія представляетъ одну непрерывную кривую съ максимумомъ, невыражающимся раціональнымъ атомнымъ или молекулярнымъ отношеніемъ. Съ повышеніемъ температуры такіе максимумы m, m_1, m_2 (фиг. 2) становятся болѣе плоскими и перемѣщаются въ сторону болѣе вязкаго компонента. При достаточно высокой температурѣ они могутъ совершенно исчезнуть и кривыя внутренняго тренія получаютъ видъ непрерывныхъ линій, обращенныхъ вогнутостью къ оси концентраціи.

На примѣрахъ системъ: хлораль-вода, сѣрный ангидридъ-вода можно было замѣтить, что при пониженіи температуры названныя максимальныя точки стремятся приблизиться къ ординатѣ дистектики M, принадлежащей тому опредѣленному соединенію AB, которое выдѣляется въ данной области при охлажденіи жидкаго раствора. Въ послѣднемъ случаѣ можно предположить, что экзотермическое соединеніе AB въ жидкой фазѣ является болѣе или менѣе диссоціированнымъ. Пониженіе температуры уменьшаетъ степень диссоціаціи и увеличиваетъ количественно неразложенныхъ молекулъ AB.

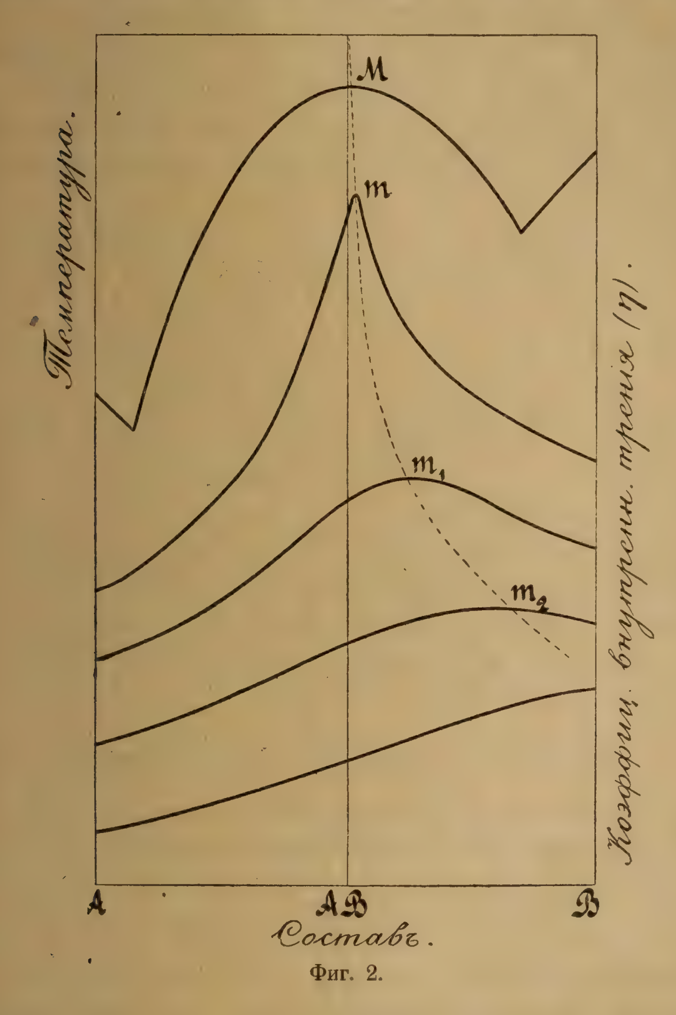
Имѣя въ виду указанное на фиг. 2 соотношеніе между „ирра-

---

[1]) Н. Курнаковъ и С. Жемчужный. Ж. Р. Х. О., **44**, 1964 (*1912*); Zeit. phys. Chem., **83**, 481 (*1913*).

цiональными" максимумами изотермъ внутренняго тренiя и дистектиками дiаграммъ плавкости, мы предприняли рядъ сравнительныхъ наблюденiй надъ различными веществами.

Въ настоящей работѣ излагаются результаты, добытые для внутренняго тренiя двойныхъ жидкихъ системъ, для которыхъ



Фиг. 2.

дiаграммы плавкости были уже извѣстны по измѣренiямъ другихъ изслѣдователей. Наиболѣе подходящими для нашей цѣли явились системы, образованныя:

1) нафталиномъ и нитропроизводными бензола,

2) галоидными соединенiями сурьмы съ ароматическими угле-

водородами и ихъ производными. Въ первой группѣ были изучены слѣдующія комбинаціи:

1) нафталинъ-нитробензолъ
2) „ метадинитробензолъ
3) „ тринитробензолъ (1 : 3 : 5).

По діаграммамъ плавкости, опредѣленнымъ Кремановъ [1]) было извѣстно, что нафталинъ даетъ съ ди- и три-нитробензоломъ твердые продукты присоединенія въ равномолекулярныхъ количествахъ. Изученіе изотермъ вязкости приводитъ къ заключенію, что въ жидкомъ состояніи эти двойныя соединенія почти нацѣло разложены.

Изъ числа системъ второй группы нами были изслѣдованы

4)	трехлористая	сурьма	бензолъ
5)	„	„	нафталинъ
6)	„	„	дефенилъ-метанъ
7)	„	„	трифенилъ „
8)	трехбромистая	„	„ „
9)	„	„	бензофенонъ
10)	„	„	ацетофенонъ
11)	трехлористая	„	анилинъ.

Взаимодѣйствіе компонентовъ въ жидкомъ состояніи здѣсь выражено очень ясно и сравненіе съ соотвѣтствующими данными Б. Н. Меншуткина [2]) для термическаго анализа тѣхъ же системъ наглядно указываетъ на тѣсную связь между вискозиметрической и термической діаграммами.

I. Нафталинъ и нитропроизводительныя бензола.

Нафталинъ и нитробензолъ, служившіе для опытовъ были подвергнуты перегонкѣ; мета-динитробензолъ и тринитробензолъ (1.3.5) (отъ Кальбаума) перекристаллизованы изъ спирта; первый имѣлъ температуру плавленія 90°,5, второй плавился при 121°,7. Приготовленіе смѣсей, производство измѣреній удѣльнаго вѣса и внутренняго тренія производились такимъ же образомъ, какъ это было указано въ предыдущихъ работахъ изъ нашей лабораторіи [3]).

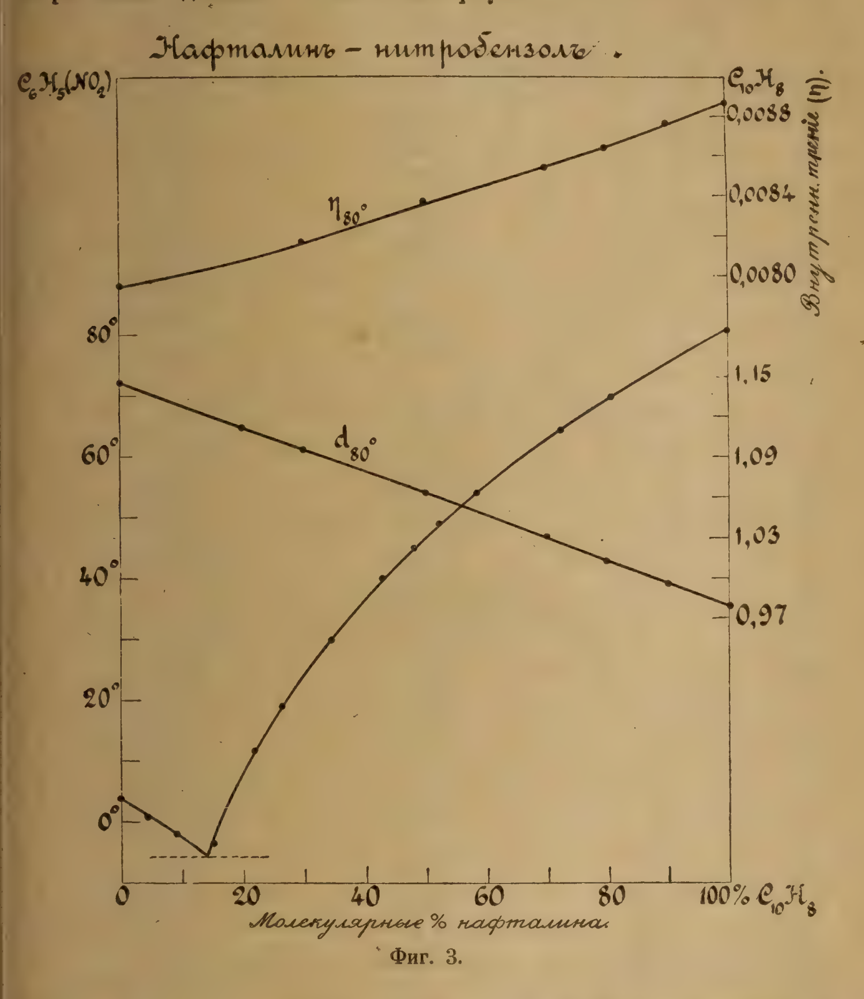
---

[1]) Kremann. Sitzungsber. d. Wied. Akad., **113**, 878 (*1904*).

[2]) Б. Н. Меншуткинъ. Ж. Р. Х. О., **43**, 393, 1275, 1303, 1805 (*1911*); **44**, 1079, 1128 (*1912*).

[3]) Ж. Р. Х. О., **44**, 1970 (*1912*); **45**, 332 (*1913*); Zeit. phys. Chem., **83**, 481 (*1913*); **85**, 401 (*1913*).

Для калиброванія вискозиметрическихъ трубокъ Оствальда при температурѣ ниже 100° служила вода. Въ изслѣдованіи системы нафталинъ-тринитробензолъ (1.3.5) калиброваніе трубки пикнометра было сдѣлано по истеченію ртути.



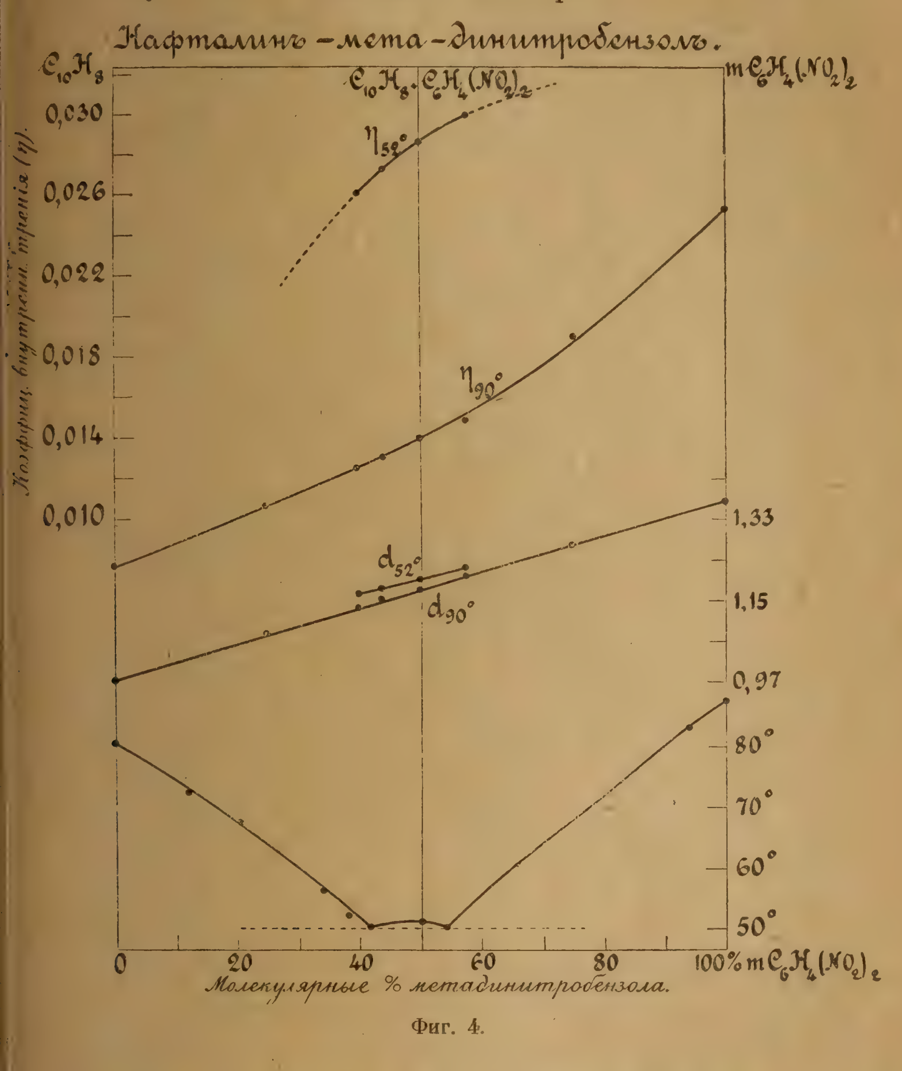
Фиг. 3.

Всѣ наблюденія надъ ея вязкостью произведены въ жидкомъ состояніи; для этой цѣли въ каждой двойной системѣ пришлось выбрать соотвѣтственную температуру измѣреній, не ниже температуры плавленія наиболѣе трудноплавкаго вещества входящаго въ систему. Такъ система нафталинъ-нитробензолъ была изучена при 80°; система нафталинъ-тринитробензолъ — при 152°. Только при жидкихъ смѣсяхъ мета-динитробензола съ нафтали-

Таблица 1.

Мол. % нафталина.	Удѣльный вѣсъ $d \frac{t^\circ}{4^\circ}$	Внутрен. тренiе η_t.
1. Нафталинъ - нитробензолъ при 80°.		
0	1,1440	0,00795
20	1,1136	0,00808
30	1,0960	0,00816
50	1,0627	0,00836
70	1,0300	0,00853
80	1,0120	0,00864
90	0,9951	0,00876
100	0,9790	0,00886
2. a) Нафталинъ - метадинитробензолъ при 52°.		
42,5	1,2182	0,03005
50	1,1957	0,02846
54	1,1753	0,02708
60	1,1615	0,02600
b) Нафталинъ - метадинитробензолъ при 90°.		
0	1,3644	0,02528
25	1,2667	0,01905
42,5	1,1977	0,01465
50	1,1708	0,01404
54	1,1514	0,01322
60	1,1320	0,01269
75	1,0754	0,01058
100	0,9696	0,00759
3. Нафталинъ - тринитробензолъ (1.3.5) при 152°.		
0	1,4775	0,01576
25	1,3681	0,00946
40	1,2924	0,00606
50	1,2372	0,00501
60	1,1160	0,00415
75	1,0884	0,00285
100	0,9212	0,00196

номъ можно было произвести наблюденія нѣкоторой части діаграммы при двухъ температурахъ 90° и 52°. Опредѣленія удѣльнаго вѣса сдѣлано въ пикнометрахъ съ узкой шейкой, емкостью 5—10 куб. сант. и отнесены къ водѣ при 4°.



Фиг. 4.

Полученные результаты для удѣльнаго вѣса и внутренняго тренія трехъ двойныхъ системъ: 1) нафталинъ-нитробензолъ, 2) нафталинъ-метадинитробензолъ и 3) нафталинъ-тринитробензолъ (1.2.3) приведены на таблицѣ I. Коэффиціентъ внутренняго тренія η выраженъ въ абсолютныхъ единицахъ.

Числа таблицы I изображены графически на фигурахъ 3, 4 и 5. Для каждой системы нанесены также кривыя плавкости по даннымъ Кремана.

Діаграмма плавкости смѣсей нафталина съ нитробензоломъ (фиг. 3) состоитъ изъ двухъ вѣтвей, которыя пересѣкаются въ эвтектической точкѣ. Оба компонента кристаллизуются отдѣльно и не образуютъ твердаго соединенія. Существованіе послѣдняго не обнаруживается также и въ жидкомъ состояніи; изотерма вязкости при 80° представляетъ слабо выпуклую внизъ кривую, очень близкую къ прямой.

Введеніе второй и третьей нитро-группы въ нитробензолъ повышаетъ его способность къ сочетанію съ нафталиномъ. На діаграммахъ плавкости фиг. 3 и 4 соединеніямъ $C_{10}H_8 . m\ C_6H_4(NO_2)_2$ и $C_{10}H_8 . C_6H_3(NO_2)_3$ (1, 3, 5) принадлежатъ среднія вѣтви съ очень плоскими температурными максимумами, составъ которыхъ отвѣчаетъ молекулярному отношенію компонентовъ 1 : 1.

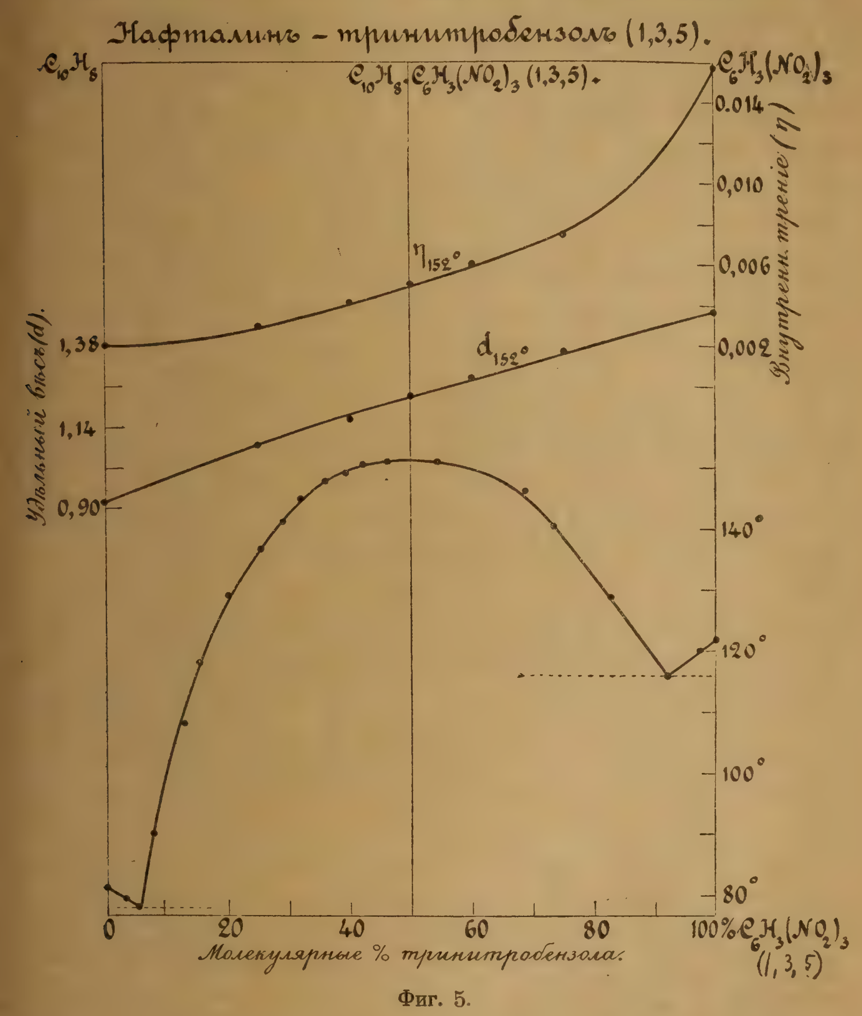
Соотвѣтственныя діаграммы внутренняго тренія при 80° (фиг. 3), 90° (фиг. 4) и при 152° (фиг. 5) не даютъ указаній на существованіе названныхъ продуктовъ присоединенія въ жидкой фазѣ. Обращенныя выпуклостью къ оси концентрацій изотермы не обнаруживаютъ признаковъ взаимодѣйствія компонентовъ, связанныхъ съ образованіемъ опредѣленныхъ соединеній.

Въ системѣ нафталинъ-метадинитробензолъ можно было измѣрить діаграмму внутренняго тренія при 52° (фиг. 4), т. е. нѣсколько выше температуры плавленія соединенія $C_{10}H_8.mC_6H_4(NO_2)_2$. Для жидкихъ смѣсей въ предѣлахъ концентрацій 40—57,5% мол. метадинитробензола величина для η непрерывно повышается, при чемъ кривая обращена вогнутостью къ горизонтальной оси состава, а не выпуклостью—какъ это свойственно изотермѣ той же системы при 90°. Такое измѣненіе характера кривизны можетъ служить указаніемъ, что при пониженіи температуры жидкости до 52° начинаютъ появляться слѣды соединенія нафталина съ нитробензоломъ. Превращеніе выпуклой изотермы въ линію, обладающую максимумомъ внутренняго тренія, можетъ, очевидно, произойти только въ жидкихъ смѣсяхъ, переохлажденныхъ значительно ниже температуры плавленія соединенія $C_{10}H_8.mC_6H_4(NO_2)_2$; реальное осуществленіе такихъ условій наблюденія для данной системы очень затруднительно.

Изученіе смѣсей нафталина съ хлординитробензоломъ (1.2.4) при 80°, нафталина съ пикриновой кислотой — въ послѣднемъ

случаѣ въ растворѣ этиловаго спирта при 25° — дало діаграммы вязкости, совершенно аналогичныя приведеннымъ на фиг. 3—5.

Такимъ образомъ, соединенія нафталина съ нитропроизводными бензола существуютъ только въ видѣ твердыхъ веществъ; при расплавленіи (или при раствореніи) они диссоціируютъ на-



Фиг. 5.

столько, что не обнаруживаются на изотермахъ внутренняго тренія. Въ согласіи съ этимъ находятся также измѣненія удѣльнаго вѣса изслѣдованныхъ двойныхъ системъ. Соотвѣтственныя діаграммы, изображенныя на фиг. 3, 4, 5 представляютъ линіи, почти не отличающіяся отъ прямыхъ.

II. Галоидныя соли сурьмы и ароматическія соединенія.

Въ смѣсяхъ $SbCl_3$ и $SbBr_3$ съ ароматическими углеводородами и ихъ производными взаимодѣйствіе компонентовъ выражено не только въ твердой, но и въ жидкой фазахъ.

Разсмотримъ сначала системы, составленныя изъ $SbCl_3$ и углеводородовъ C_6H_6,$C_{10}H_8$,$CH_2(C_6H_5)_2$. Весьма тщательныя наблюденія Б. Н. Меншуткина[1]) надъ діаграммами плавкости указываютъ существованіе соединеній:

$C_6H_6.2\,SbCl_3$ т. пл. 79°
$C_{10}H_8.2\,SbCl_3$ т. пл. 86°
$CH_2(C_6H_5)_2.2\,SbCl_3$ т. пл. 100°.

плавящихся безъ разложенія въ дистектическихъ точкахъ при температурахъ, которыя оказываются выше, чѣмъ температуры плавленія наиболѣе трудноплавкаго изъ компонентовъ. Какъ извѣстно, этотъ признакъ характеризуетъ сравнительную устойчивость продуктовъ присоединенія.

Трифенилъ-метанъ $CH(C_6H_5)_3$ даетъ съ $SbCl_3$, согласно Б. Н. Меншуткину, соединеніе $CH(C_6H_5)_3.SbCl_3$, плавящееся съ разложеніемъ въ переходной точкѣ около 51% мол. $SbCl_3$, т. е. вблизи ординаты скрытаго максимума діаграммы плавкости (при 49°,5).

Однимъ изъ наиболѣе благопріятныхъ условій при наблюденіяхъ надъ внутреннимъ треніемъ названныхъ двойныхъ системъ, является слабо выраженная способность къ кристаллизаціи, позволяющая значительно переохлаждать расплавленныя вещества и вести изслѣдованіе ихъ при низкой температурѣ, при которой зависимость вязкости смѣсей отъ состава выражается наиболѣе рѣзко.

Передъ приготовленіемъ смѣсей указанные углеводороды были подвергнуты перегонкѣ. Дефенилъ-метанъ имѣлъ температуру плавленія 26°. При перегонкѣ трифенилъ-метана отобрана фракція 358°—360°; полученный продуктъ плавился при 92°—93°. Треххлористая и трехбромистая сурьма примѣнены въ видѣ Кальбаумовскихъ препаратовъ, имѣвшихъ температуры плавленія 73° и 94°. Вслѣдствіе гигроскопичности послѣднихъ веществъ, пришлось обратить особое вниманіе на устраненіе поглощенія влаги изъ

---

[1]) Б. Н. Меншуткинъ. Ж. Р. Х. О., **43**, 393, 1808, 1810 *(1911)*; **44**, 1079 *(1912)*.

воздуха, какъ при приготовленiи смѣсей, такъ и при самыхъ наблюденiяхъ. Съ этой цѣлью вискозиметрическiя трубки и пикнометры были снабжены хлоркальцiевыми трубками и операцiи производились возможно быстро.

Полученные результаты для удѣльнаго вѣса d и коэффицiента внутренняго тренiя η смѣсей треххлористой сурьмы съ бензоломъ, нафталиномъ, ди- и три-фенилметаномъ приведены на таблицахъ 2, 3, 4 и 5 и въ дiаграммахъ фигуръ 6, 7, 8 и 9. Кривыя плавкости нанесены по даннымъ Б. Н. Меншуткина.

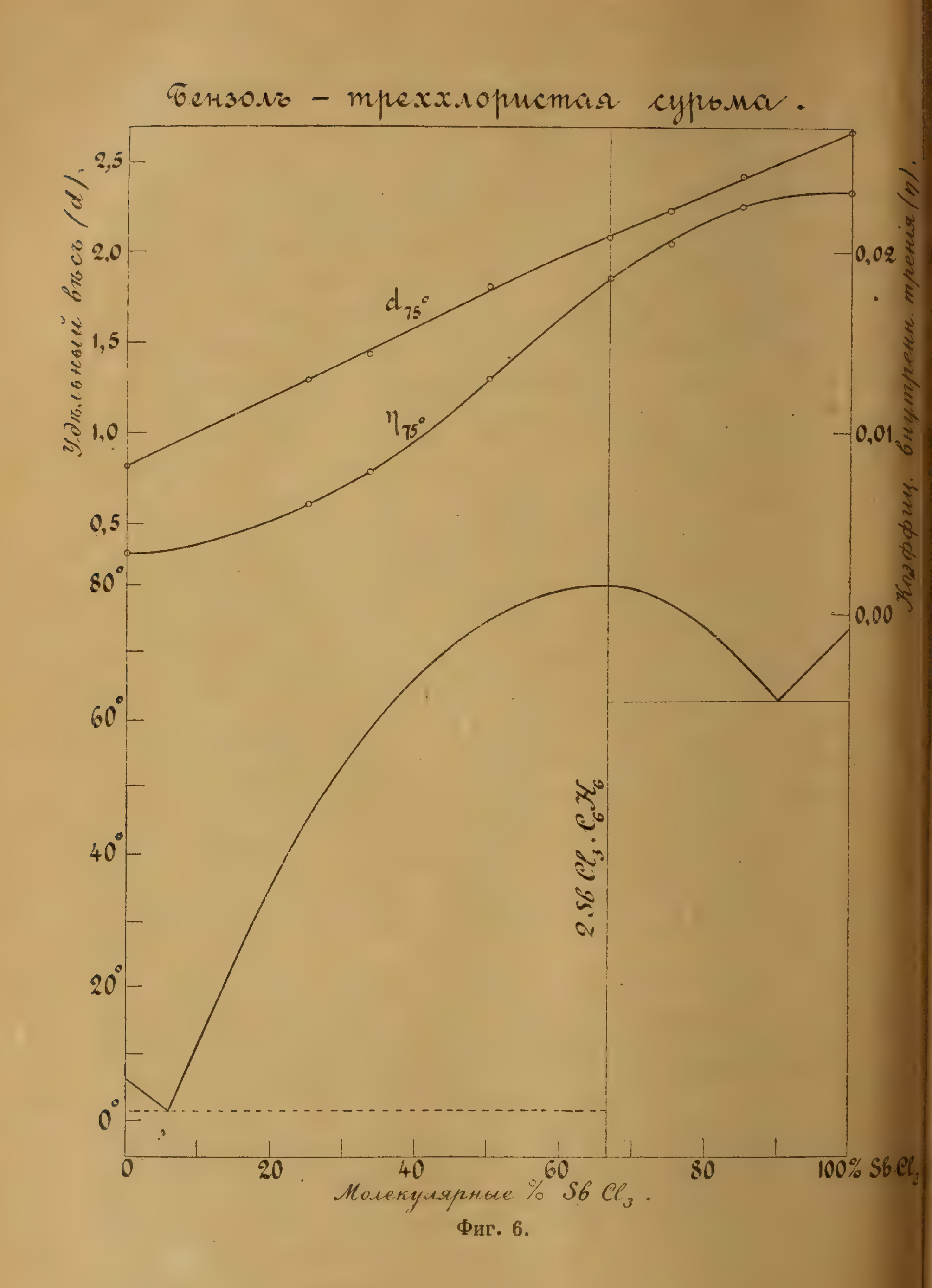
4. **Бензолъ-треххлористая сурьма** (таблица 2, фигура 6). Кальбаумовскiй препаратъ треххлористой сурьмы подвергался перегонкѣ въ колбочкѣ небольшими порцiями и отгонъ принимался прямо въ сосудъ, съ притертой пробкой, въ которомъ готовилась испытуемая смѣсь.

Таблица 2.

Бензолъ - треххлористая сурьма (по наблюденiямъ С. И. Перельмутера).

Молек. % $SbCl_3$.	Изотерма 75°.	
	d	η
0	0,8178	0,00337
25	1,2911	0,00606
33,4	1,4330	0,00786
50	1,8137	0,01301
66,6	2,0824	0,01855
75	2,2293	0,02051
85	2,4173	0,02257
100	2,6724	0,02359

Треххлористая сурьма растворялась въ бензолѣ при нагрѣванiи; образовавшiйся при этомъ продуктъ присоединенiя $C_6H_6.2\,SbCl_3$ выпадалъ въ видѣ хорошо образованныхъ кристалловъ. Выдѣленiе послѣднихъ начиналось такъ быстро, что даже затрудняло пользованiе пипеткой при введенiи необходимаго объема жидкости въ вискозиметрическую трубку. При такихъ условiяхъ жидкая система могла быть изучена при температурѣ въ 75°; произвести измѣренiя при болѣе низкихъ температурахъ не удалось. Дiаграмма удѣльнаго вѣса (фиг. 6) представляетъ прямую линiю.


Бензолъ – трехxлористая сурьма.
Удѣльный вѣсъ (d).
Коэффиц. внутренн. тренія (η).
2,5
2,0
1,5
1,0
0,5
80°
60°
40°
20°
0°
0,02
0,01
0,00
$d_{75°}$
$\eta_{75°}$
$2SbCl_3 \cdot C_6H_6$
0
20
40
60
80
100% $SbCl_3$
Молекулярные % $SbCl_3$.

Фиг. 6.

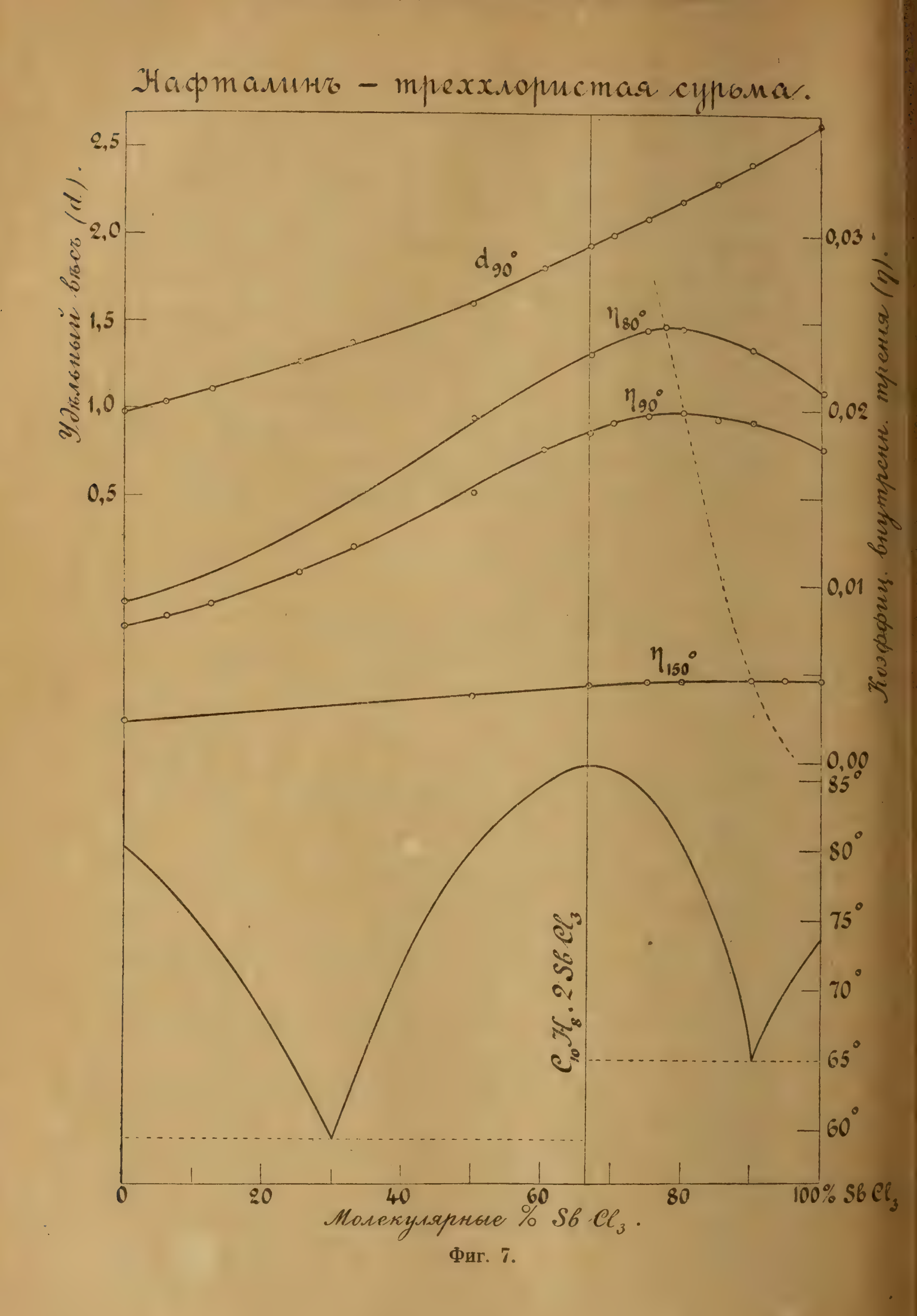
Изотерма 75° внутренняго тренія не показываетъ явнаго максимума, который долженъ былъ бы находиться въ связи съ дистектикой соединенія $C_6H_6 \cdot 2\,SbCl_3$ на кривой плавкости; но присутствіе точки перегиба и изогнутость изотермы свидѣтельствуютъ о томъ, что и въ данномъ случаѣ при 75° имѣетъ мѣсто исчезновенія максимума вязкости при повышеніи температуры согласно общей діаграммѣ (фиг. 2). Правильность такого предположенія подтверждается на примѣрѣ слѣдующей двойной системы.

5. **Нафталинъ-трехлористая сурьма** (табл. 3, фиг. 7). При смѣшеніи исходныхъ продуктовъ жидкость окрашивалась въ красноватый цвѣтъ, темнѣющій по мѣрѣ стоянія. Внутреннее треніе измѣрено при температурахъ 80°, 90° и 150°, при чемъ первая изъ нихъ есть температура наибольшаго переохлажденія, которое можно было достигнуть для жидкихъ смѣсей. Какъ видно изъ фигуры 7-й, изотермы вязкости характеризуются ирраціональ-

Таблица 3.

Нафталинъ - трехлористая сурьма.

Молек. % $SbCl_3$.	Вѣсов. % $SbCl_3$.	80°		90°		150°		Темпер. коэф. d (90°—150°).
		d	η	d	η	d	η	
0	0	0,9790	0,00886	0,9696	0,00759	0,9264	0,00217	0,04147
5,95	10,0	—	—	1,0349	0,00816	—	—	—
12,4	20,0	—	—	1,1048	0,00880	—	—	—
25,0	27,08	—	—	1,2673	0,01063	—	—	—
32,75	46,26	—	—	1,3919	0,01210	—	—	—
50,0	63,87	1,6620	0,01942	1,6134	0,01513	1,5675	0,00364	0,05261
60,0	72,62	—	—	1,8148	0,01768	—	—	—
66,67	77,95	1,9488	0,02311	1,9428	0,01866	1,8971	0,00428	0,05615
70,0	80,94	—	—	1,9889	0,01921	—	—	—
75,0	84,13	2,1097	0,02447	2,0932	0,01962	2,0031	0,00448	0,05633
77,5	85,89	2,1553	0,02485	—	—	—	—	—
80,0	87,61	2,2050	0,02459	2,1938	0,01989	2,0899	0,00452	0,05668
85,0	90,92	—	—	2,2957	0,01933	—	—	—
90,0	94,09	2,4342	0,02355	2,4057	0,01937	2,3039	0,00465	0,05276
95,0	97,11	—	—	—	—	2,4108	0,00465	—
100	100	2,6646	0,02108	2,6352	0,01784	2,4954	0,00459	0,04811



Нафтаминъ — трехлористая сурьма.
Удѣльный вѣсъ (d).
Коэффиц. внутренн. тренія (η).
2,5
2,0
1,5
1,0
0,5
0,03
0,02
0,01
0,00
85°
80°
75°
70°
65°
60°
$d_{90°}$
$\eta_{80°}$
$\eta_{90°}$
$\eta_{150°}$
$C_{10}H_8 . 2SbCl_3$
0
20
40
60
80
100% $SbCl_3$
Молекулярные % $SbCl_3$.

Фиг. 7.

ымъ максимумомъ, который съ повышеніемъ температуры становится болѣе плоскимъ и перемѣщается въ сторону хлористой урьмы, какъ болѣе вязкаго компонента, отвѣчая при 150° смѣси съ содержаніемъ 95% мол. $SbCl_3$. Однако, полнаго исчезновенія максимума на діаграммѣ внутренняго тренія возможно достигнуть лишь выше 150°; но работа въ масляномъ термостатѣ при высшихъ температурахъ представляетъ большія затрудненія.

Съ пониженіемъ темпер. максимумъ вязкости дѣлается болѣе рѣзкимъ и приближается къ ординатѣ соединенія $C_{10}H_8 . 2\, SbCl_3$ (66,67% мол. $SbCl_3$); но подойти къ ней ближе чѣмъ 77,5% мол. $SbCl_3$ не удается, такъ какъ переохладить жидкія системы ниже 30° оказывается невозможнымъ.

Въ послѣднемъ столбцѣ таблицы 3 помѣщены также значенія температурнаго коэффиціента внутренняго тренія между 90°—150°, вычисленнаго по формулѣ:

$$\alpha = \frac{\eta_1 - \eta_2}{\eta_2(t_2 - t_1)},$$

гдѣ η_1, η_2 коэффиціенты вязкости при $t_1 = 90°$ и $t_2 = 150°$.

Измѣненія этой величины имѣютъ большое сходство съ измѣненіями вязкости и характеризуются максимумомъ при 89% мол. $SbCl_3$.

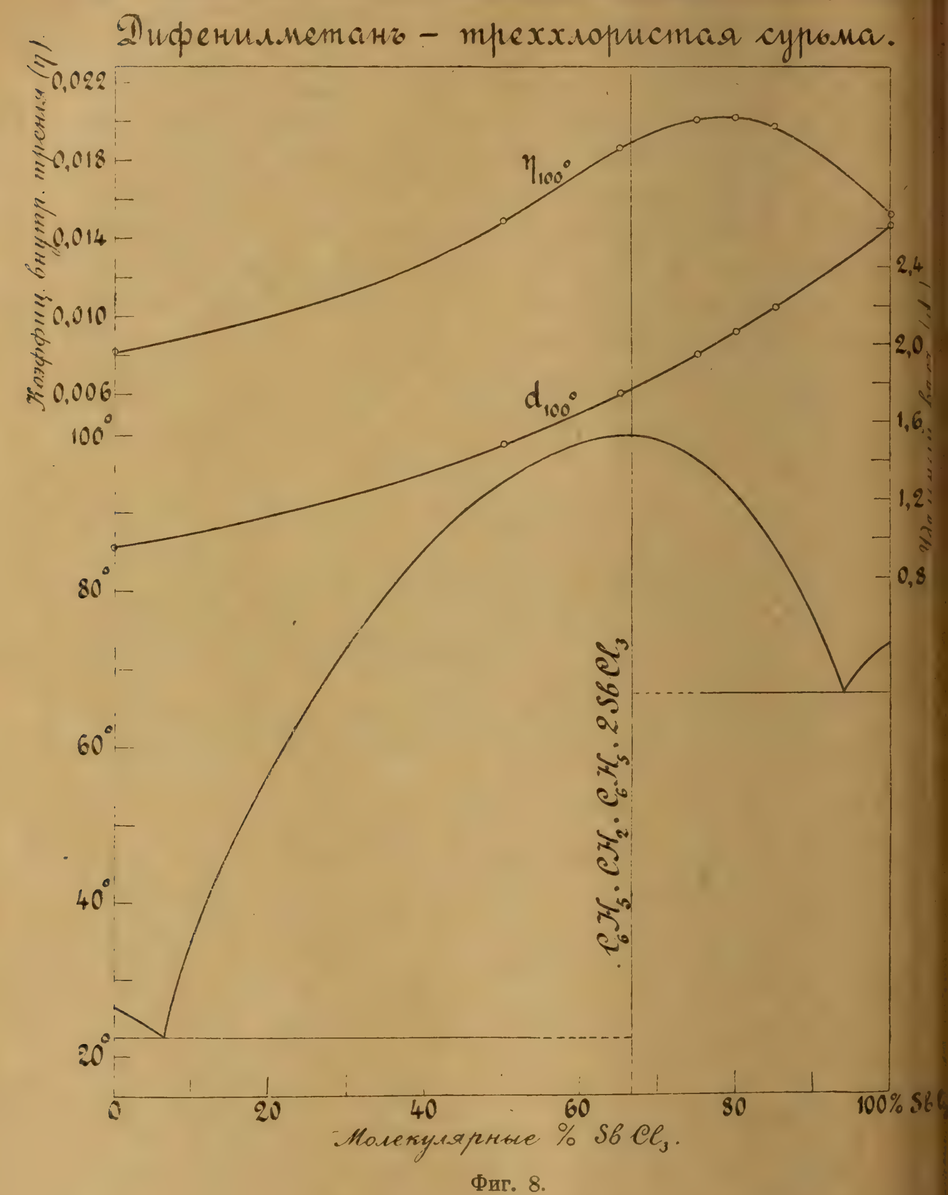
6. **Дефенилметанъ-треххлористая сурьма** (табл. 4, фиг. 8). Полученіе переохлажденныхъ жидкостей оказалось здѣсь невозмож-

Таблица 4.

Дифенилметанъ - треххлористая сурьма.

Молек. % $SbCl_3$.	Вѣсов. % $SbCl_3$.	100°	
		d	η
0	0	0,9443	0,00827
50,0	57,38	1,4934	0,01491
65,13	71,55	1,7591	0,01874
75,0	80,16	1,9577	0,02011
80,0	84,24	2,0715	0,02013
85,0	88,41	2,1907	0,01984
100	100	2,6175	0,01524

нымъ; поэтому измѣренія были сдѣланы только при 100°, т. е. при температурѣ плавленія соединенія $CH_2(C_6H_6)_2 . 2\,SbCl_3$, кото-



Фиг. 8.

рое является наиболѣе трудноплавкимъ веществомъ системы. Изотерма 100° внутренняго тренія имѣетъ плоскій максимумъ въ области 75—80% мол. $SbCl_3$ ($\eta_{100} = 0{,}02011 - 0{,}02013$), сдвину-

тый отъ ординаты соединенія $CH_2(C_6H_5)_2 . 2 SbCl_3$ (66,67% мол. $SbCl_3$) въ сторону треххлористой сурьмы, являющейся болѣе вязкимъ компонентомъ ($\eta_{100} = 0,01524$), чѣмъ дифенилметанъ ($\eta_{100} = 0,00827$).

7. **Трифенилметанъ - треххлористая сурьма** (табл. 5, фиг. 9). По термической діаграммѣ Б. Н. Меншуткина оба названныя вещества образуютъ соединеніе $CH(C_6H_5)_3 . SbCl_3$, плавящееся съ разложеніемъ въ переходной точкѣ при 49,5° (51% мол. $SbCl_3$). Въ согласіи съ этимъ діаграмма вязкости, изученная при 100°, имѣетъ максимумъ около 40% мол. $SbCl_3$. По сравненію съ двумя предъидущими системами максимумъ оказывается здѣсь сдвинутымъ въ сторону трифенилметана, который является компонентомъ съ наибольшимъ коэффиціентомъ внутренняго тренія. Такимъ образомъ, измѣненіе состава твердаго соединенія и вязкости слагающихъ тѣлъ явственно отражается на характерѣ діаграммы внутренняго тренія.

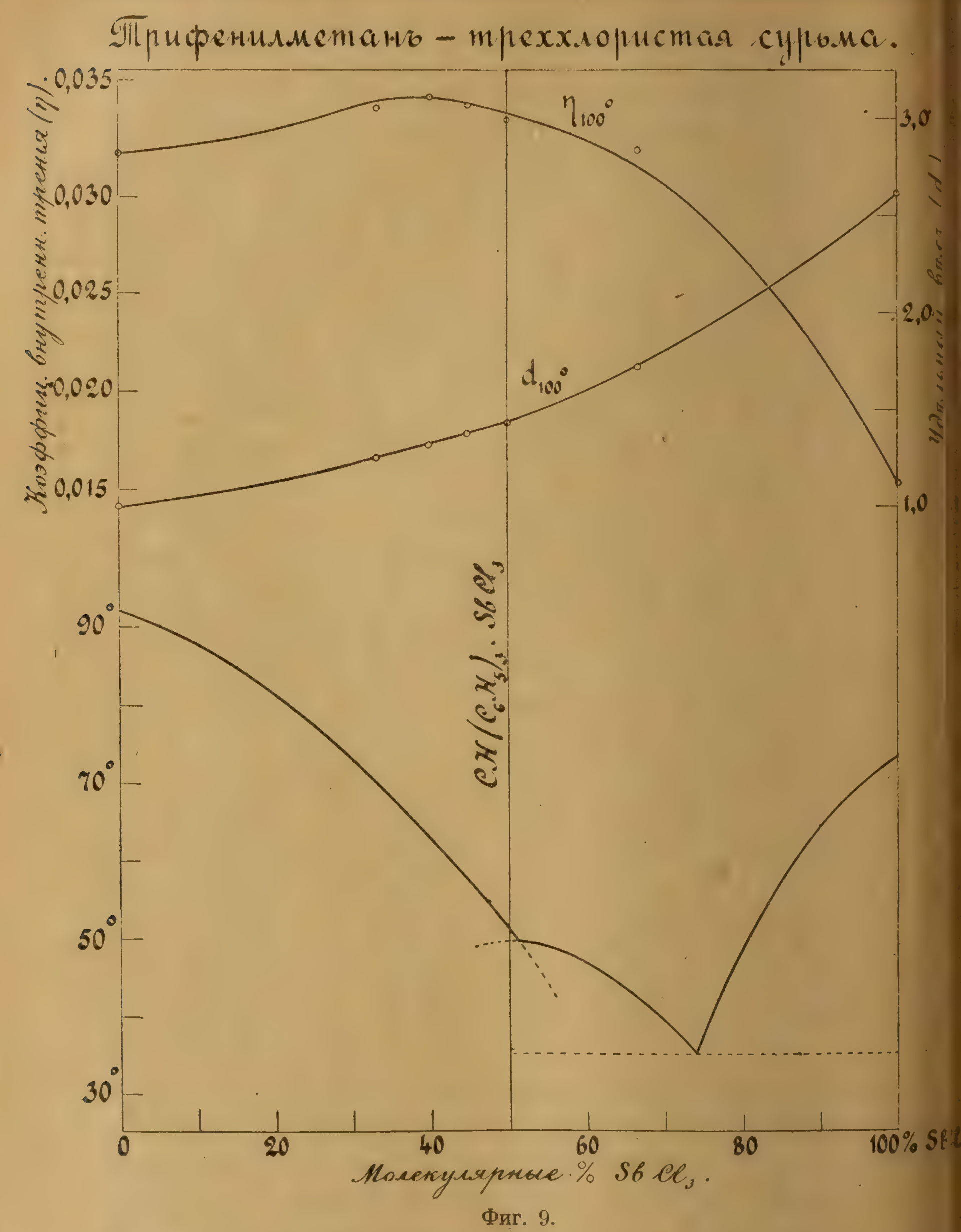
Таблица 5.

Трифенилметанъ - треххлористая сурьма.

Молек. % $SbCl_3$.	Вѣсов. % $SbCl_3$.	100°	
		d	η
0	0	1,0195	0,03224
33,33	31,67	1,2629	0,03450
40,0	38,20	1,3320	0,03512
45,0	43,14	1,3884	0,03458
50,0	48,11	1,4449	0,03388
66,67	64,97	1,6938	0,03241
100	100	2,6175	0,01524

Нужно замѣтить, что образованіе опредѣленнаго соединенія въ жидкой системѣ трифенилметанъ-треххлористая сурьма сопровождается лишь незначительнымъ увеличеніемъ вязкости. По отношенію къ трифенилметану, какъ наиболѣе вязкому компоненту, максимальное увеличеніе при 100° составляетъ только 8,9%, тогда какъ въ смѣсяхъ дефенилметана съ треххлористой сурьмой при той же температурѣ оно равно 30,1%.

8. **Трифенилметанъ-трехбромистая сурьма** (табл. 6, фиг. 10). Наблюденія сдѣланы при трехъ температурахъ: двѣ полныя діаграммы



Фиг. 9.

при 96° и 100° и область 25—75% мол. $SbBr_3$ при 75°. Вслѣдствіе значчтельнаго увеличенія внутренняго тренія съ пониженіемъ тем-

пературы, на фиг. 10 масштабъ для ординатъ имѣетъ разрывъ между величинами 0,044 и 0,075 для коэффиціента η.

Таблица 6.

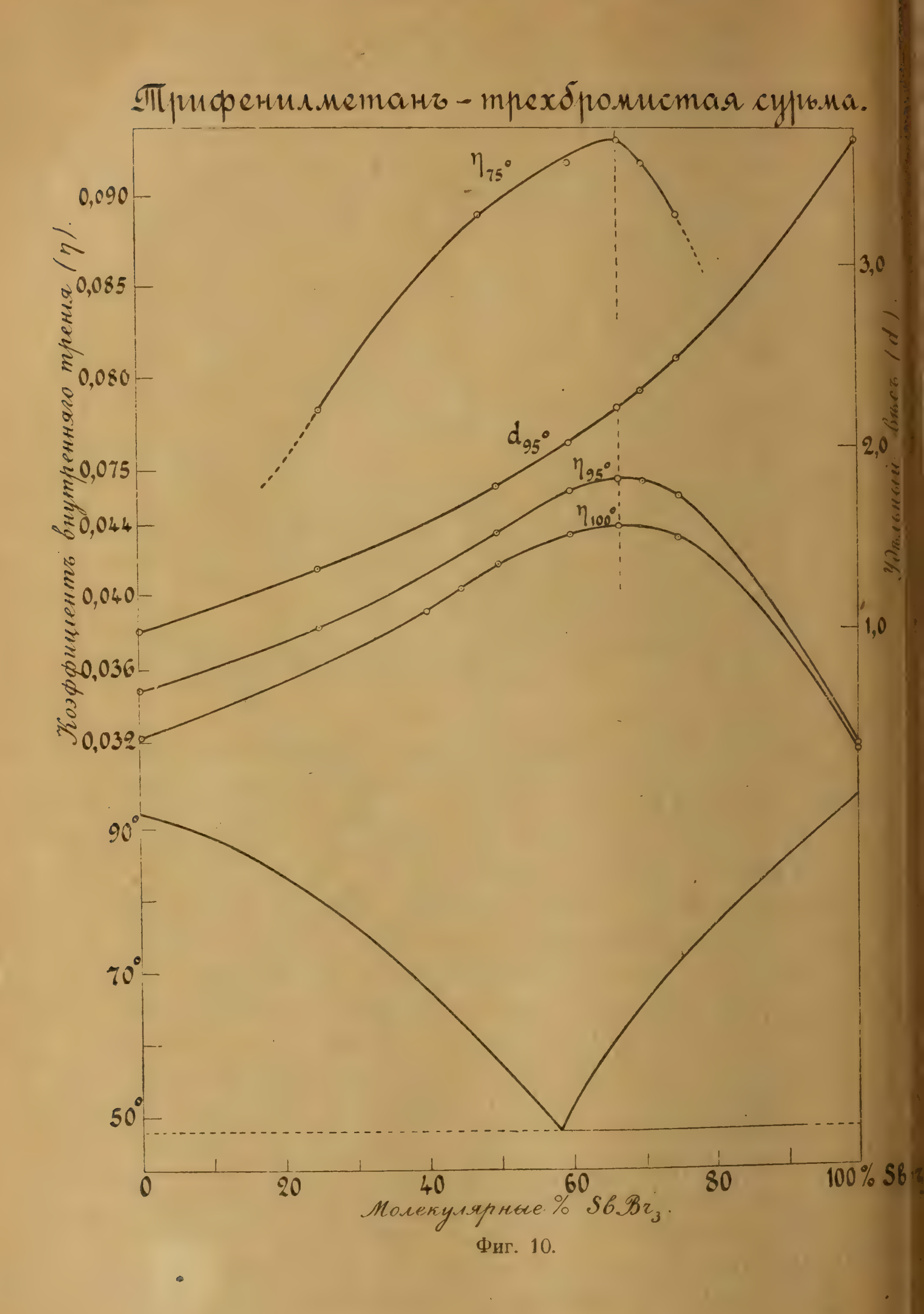
Трифенилметанъ - трехбромистая сурьма.

Молек. % $SbBr_3$.	Вѣсов. % $SbBr_3$.	75°		95°		100°	
		d	η	d	η	d	η
0	0	—	—	1,0191	0,03496	1,0195	0,03224
25,0	32,95	1,3541	0,07821	1,3346	0,03819	—	—
40,0	49,56	—	—	—	—	1,5822	0,03906
45,0	54,67	—	—	—	—	1,6781	0,04033
50,0	59,58	1,8150	0,08892	1,7884	0,04336	1,7832	0,04159
60,0	68,86	2,0552	0,09174	1,0260	0,04562	2,0218	0,04309
66,67	74,67	2,2468	0,09305	2,2170	0,04627	2,2019	0,04365
70,0	77,47	2,3467	0,09165	2,3157	0,04611	—	—
75,0	81,56	2,5224	0,08890	2,4902	0,04530	2,4805	0,04303
100	100	—	—	3,6926	0,03309	3,6807	0,03127

Всѣ три изотермы внутренняго тренія имѣютъ максимумъ, причемъ послѣдній съ пониженіемъ температуры становится болѣе рѣзкимъ и сохраняетъ одинъ и тотъ же составъ (около 66,7% мол. $SbBr_3$). Постоянство состава максимальныхъ точекъ еще требуетъ для своей провѣрки опредѣленій надъ болѣе значительнымъ числомъ смѣсей; но это любопытное отношеніе находится, по всей вѣроятности, въ связи съ тѣмъ, что въ данной системѣ оба компонента имѣютъ близкія величины коэффиціентовъ внутренняго тренія; напримѣръ, при 95° значенія $\eta = 0{,}03496$ (трифенилметанъ) и 0,03158 (трехбромистая сурьма).

Видъ изотермъ фиг. 10 является типичнымъ для ассоціированныхъ смѣсей и свидѣтельствуетъ о химическомъ взаимодѣйствіи между компонентами. Хотя составъ максимальныхъ точекъ подходитъ къ молекулярному отношенію $CH(C_6H_5)_3 : SbBr_3 = 1:2$, но, по аналогіи съ системой трифенилметанъ-треххлористая сурьма, здѣсь можно допустить образованіе диссоціированнаго соединенія $CH(C_6H_5)_3 . SbBr_3$.

Замѣчательно, что діаграмма плавкости, изслѣдованная Б. Н.


Трифенилметанъ - трехбромистая сурьма.
$\eta_{75°}$
$d_{95°}$
$\eta_{95°}$
$\eta_{100°}$
0,090
0,085
0,080
0,075
0,044
0,040
0,036
0,032
90°
70°
50°
3,0
2,0
1,0
0
20
40
60
80
100% Sb
Коэффиціентъ внутренняго тренія (η).
Удельный вѣсъ (d).
Молекулярные % SbBr₃

Фиг. 10.

Меншуткинымъ, состоитъ только изъ двухъ вѣтвей, пересѣкающихся въ эвтектической точкѣ и не даетъ указанiй на существованiе твердаго соединенiя.

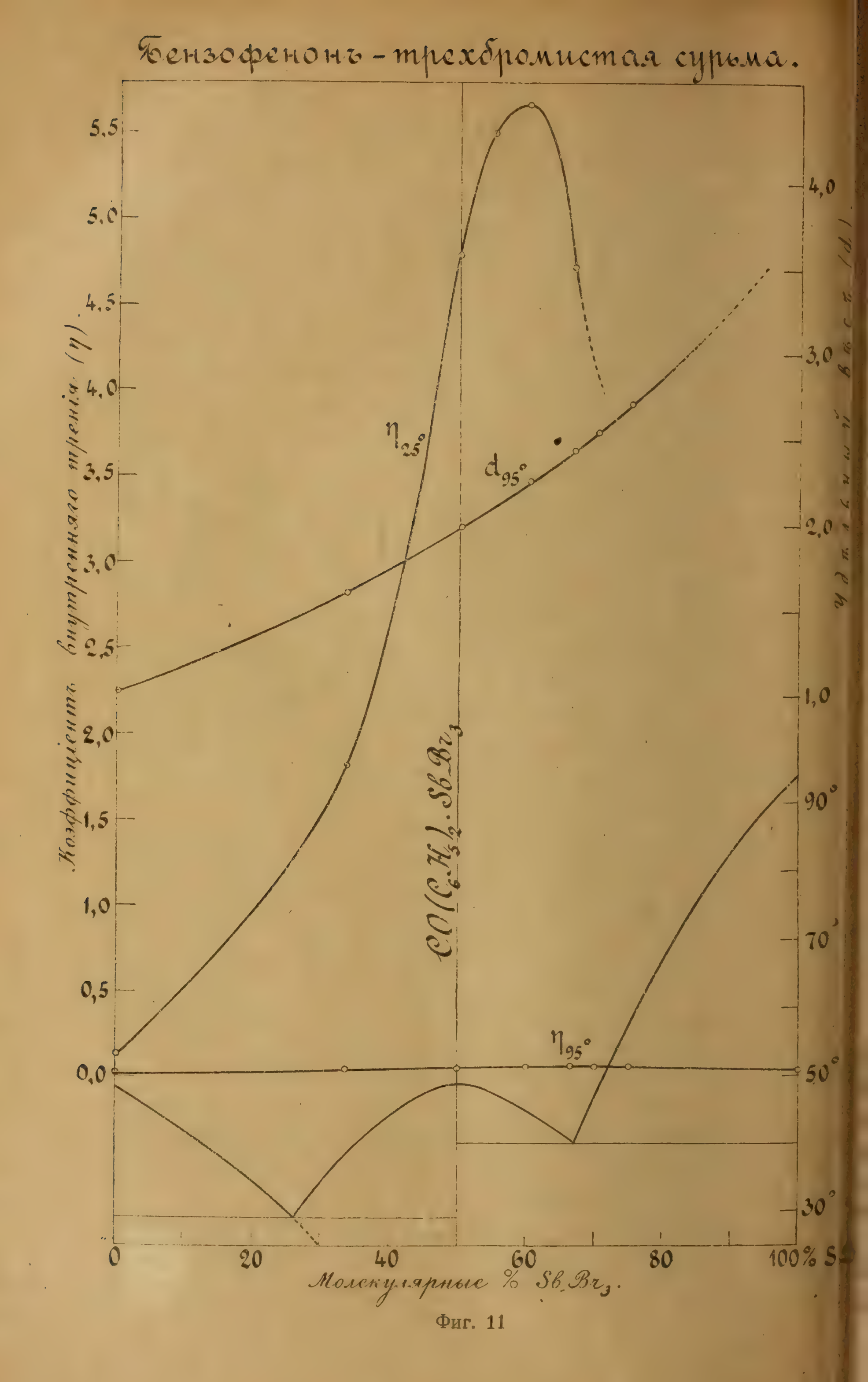
Такимъ образомъ, въ данномъ случаѣ мы имѣетъ интересный примѣръ, когда изотермы внутренняго тренiя ясно отмѣчаютъ нахожденiе для жидкой фазы химическаго взаимодѣйствiя жидкой фазы, которое не обнаруживается дiаграммой плавкости. Вѣроятная причина этого разногласiя кроется въ неблагопрiятныхъ условiяхъ кристаллизацiи продукта присоединенiя въ вязкой жидкой средѣ, содержащей трехбромистую сурьму. Наблюденiя надъ остановками на кривыхъ охлажденiя, составляющiя сущность термическаго анализа, становятся при этомъ совершенно невозможными. Наоборотъ, вискозиметрическiй методъ даетъ тѣмъ болѣе полную картину экзотермическаго взаимодѣйствiя въ системѣ, чѣмъ ниже температура измѣренiй; поэтому малая кристаллизацiонная способность изучаемыхъ тѣлъ является здѣсь благопрiятнымъ моментомъ изслѣдованiя, такъ какъ обусловливаетъ возможность наблюденiй надъ переохлажденными жидкостями.

Еще болѣе наглядные примѣры химическаго взаимодѣйствiя наблюдаются, если въ изученныхъ выше системахъ замѣнить углеводороды ихъ производными, заключающими кислородъ и азотъ. Послѣ предварительныхъ опытовъ удобными объектами для количественныхъ измѣренiй оказались бензофенонъ $CO(C_6H_5)_2$, ацетофенонъ $CO(CH_3)_3(C_6H_5)$ и анилинъ $C_6H_5 . NO_2$.

9. **Бензофенонъ - трехбромистая сурьма** (табл. 7, фиг. 11). Оба вещества легко растворяютъ другъ друга при нагрѣванiи; будучи безцвѣтными, даютъ послѣ смѣшенiя зеленоватую, густую и малоподвижную жидкость, обладающую весьма слабо выраженной способностью къ кристаллизацiи. Послѣднее обстоятельство характерно также и для чистаго бензофенона. Смѣси съ содержанiемъ 0 — 75% мол. $SbBr_3$ остаются долгое время жидкими при 25°; нѣкоторыя изъ нихъ удалось закристаллизовать при комнатной температурѣ лишь по истеченiи нѣсколькихъ недѣль.

По дiаграммѣ плавкости, изслѣдованной Б. Н. Меншуткинымъ, бензофенонъ образуетъ съ трехбромистой сурьмой соединенiе $CO(C_6H_5)_2 . SbBr_3$, плавящееся безъ разложенiя въ дистектической точкѣ при 48,5° (фиг. 11).

Первоначально была измѣрена изотерма внутренняго тренiя при 95°; она имѣетъ максимумъ около 67% мол. $SbBr_3$. Благодаря способности данной системы къ переохлажденiю оказалось



Бензофенонъ - трехбромистая сурьма.
Коэффиціентъ внутренняго тренія (η).
Удѣльный вѣсъ (d).
5,5
5,0
4,5
4,0
3,5
3,0
2,5
2,0
1,5
1,0
0,5
0,0
4,0
3,0
2,0
1,0
90°
70°
50°
30°
$\eta_{25°}$
$d_{95°}$
$\eta_{95°}$
$CO(C_6H_5)_2 . SbBr_3$
0
20
40
60
80
100% S
Молекулярные % $SbBr_3$.

Фиг. 11

возможнымъ прослѣдить вязкость при 25° для смѣсей въ области концентрацій 0 — 75% мол. $SbBr_3$. Какъ и можно были ожидать, пониженіе температуры сопровождается большими наростаніями внутренняго тренія. Напримѣръ, для смѣси 60% мол. $SbBr_3$, значеніе η_{25} въ 100,4 раза болѣе соотвѣтственной величины при 95°. Вмѣстѣ съ этимъ и вліяніе состава смѣсей проявляется гораздо болѣе рѣзко. Такъ, при 95° максимальная величина внутренняго тренія въ 3,3 раза больше того же числа для чистаго бензофенона; при 25° аналогичное превышеніе 41,6 раза. Чтобы изобразить изотермы 25° и 96° вмѣстѣ на одномъ рисункѣ, масштабъ ординатъ фиг. 11 пришлось уменьшить въ 100 разъ противъ принятаго выше для фигуръ 6—10.

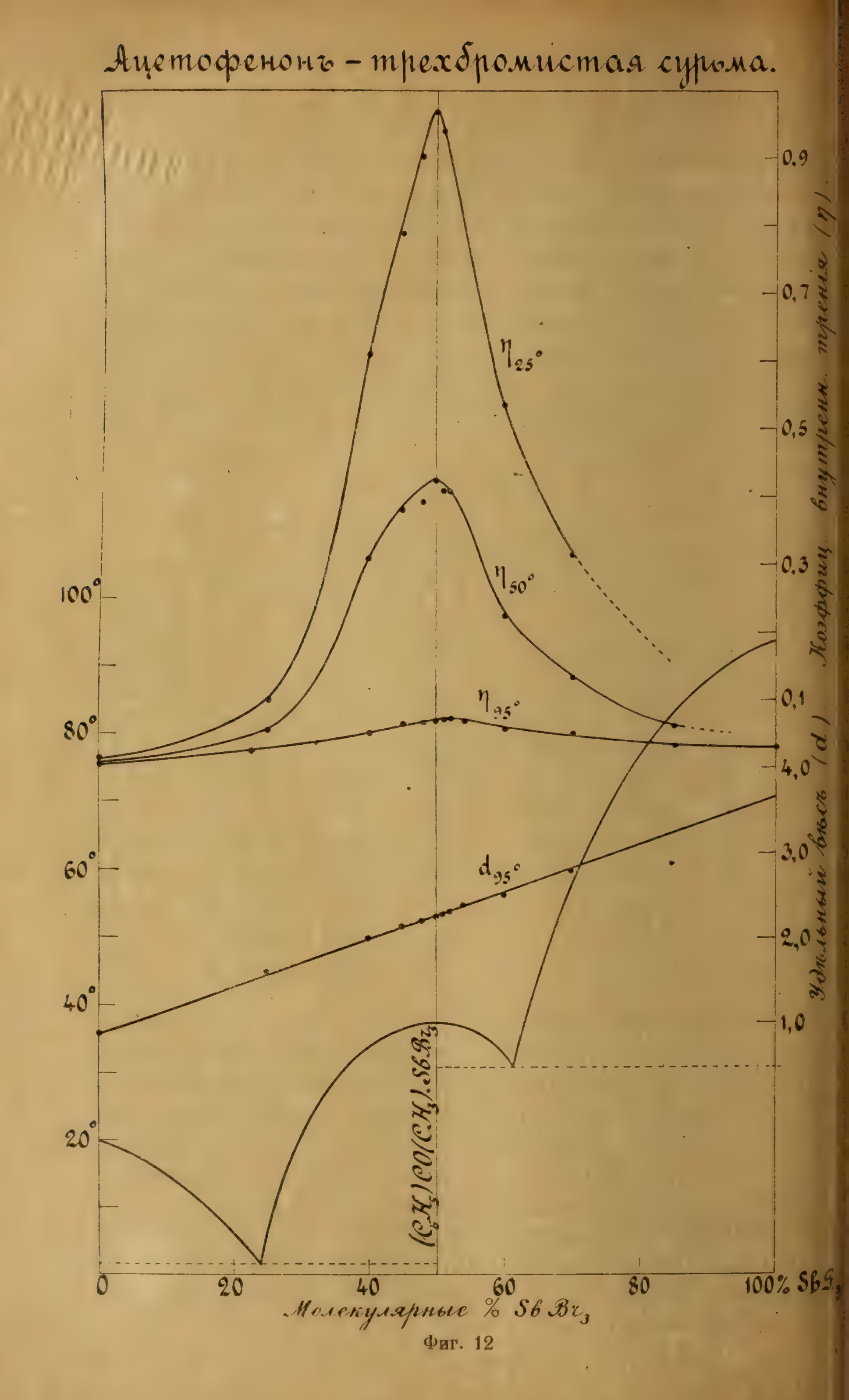
Таблица 7.

Бензофенонъ - трехбромистая сурьма.

Молек. % $SbBr_3$.	Вѣсов. % $SbBr_3$.	25°		95°		Темпер. коэф. (α) (25—95°).
		d	η	d	η	
0	0	1,1064	0,1361	1,0496	0,01746	0,0970
33,33	49,70	1,7223	1,8118	1,6349	0,03728	0,6800
50,0	66,40	2,1185	4,7946	2,0088	0,05015	1,3515
55,0	70,72	2,2525	5,5194	—	—	—
60,0	74,78	2,3923	5,6621	2,2694	0,05637	1,4206
66,67	79,81	2,5929	4,7232	2,4543	0,05805	1,1480
70,0	82,18	—	—	2,5572	0,05736	—
75,0	85,57	—	—	2,7162	0,05654	—
100	100	—	—	3,6926	0,03309	—

При пониженіи температуры максимальная точка изотермы перемѣщается по направленію къ составу дистектики термической діаграммы, т. е. къ соединенію $CO(C_6H_5)_2 \cdot SbBr_3$. Однако и здѣсь, при температурѣ измѣреній на 23,5° ниже температуры плавленія продукта присоединенія, составъ максимума (60% мол. $SbBr_3$) не достигаетъ ординаты 50% мол. $SbBr_3$, что нужно поставить въ связь съ диссоціонными процессами въ жидкой фазѣ.

Ацетофенонъ-трехбромистая сурьма (табл. 8, фиг. 12). Эти вещества образуютъ соединеніе $CO(C_6H_5)(CH_3) \cdot SbBr_3$, которому на діаграммѣ плавкости Б. Н. Меншуткина принадлежитъ ди-


Ацетофенонъ - трехбромистая сурьма.
$\eta_{25°}$
$\eta_{50°}$
$\eta_{95°}$
$d_{95°}$
$(C_6H_5)CO(CH_3).SbBr_3$
100°
80°
60°
40°
20°
0
20
40
60
80
100% SbBr$_3$
0,9
0,7
0,5
0,3
0,1
4,0
3,0
2,0
1,0
Коэффиц. внутренн. тренія (η).
Удѣльный вѣсъ (d)
Молекулярные % Sb Br$_3$

Фиг. 12

стектическая точка при 37,5°. Кальбаумовскій препаратъ ацетофенона былъ подвергнутъ перегонкѣ и въ работу взята фракція, кипѣвшая при 201°—201,2°. Медленнымъ охлажденіемъ нагрѣтыхъ растворовъ можно было достигнуть того, что растворы, затвердѣвающіе согласно діаграммѣ плавкости выше 25°, оставались при этой температурѣ жидкими въ теченіе промежутка времени, достаточнаго для производства необходимыхъ измѣреній. Такимъ путемъ удалось изслѣдовать кривую вязкости жидкихъ смѣсей при 25° до концентраціи 70% мол. $SbBr_3$, а при 50°—до 85% мол. $SbBr_3$ и кромѣ того опредѣлить всю изотерму при 95°. Для наглядности, масштабъ ординатъ вязкости на фиг. 12 сдѣланъ въ четыре раза болѣе, чѣмъ для аналогичныхъ кривыхъ смѣсей бензофенона съ трехбромистой сурьмой (см. фиг. 11).

Таблица 8.

Ацетофенонъ - трехбромистая сурьма (по наблюденіямъ Я. Финкеля.)

Молек. % $SbBr_3$.	25°		50°		95°	
	d	η	d	η	d	η
0	1,0224	0,01617	0,9981	0,01246	0,9891	0,00653
25	1,6506	0,10606	1,6255	0,05623	1,5981	0,02478
40	2,0612	0,60918	2,0278	0,30921	1,9981	0,05154
45	2,1952	0,78623	2,1652	0,38153	2,1352	0,06389
48	2,2838	0,90269	2,2459	0,39234	2,2159	0,06698
50	2,3515	0,96471	2,2971	0,42482	2,2587	0,06972
51	2,3848	0,93579	2,3243	0,40996	2,2915	0,07235
52	—	—	2,3685	0,40812	2,3258	0,07582
54	—	—	—	—	2,3818	0,06998
60	2,6198	0,53420	2,5712	0,22503	2,5083	0,06024
70	2,8397	0,31579	2,7934	0,13529	2,7693	0,04298
85	3,1188	—	3,0899	0,63208	3,0210	0,03982
100	—	—	—	—	3,6926	0,03309

Въ полномъ согласіи съ термической діаграммой изотермы внутренняго тренія фиг. 12 указываютъ нахожденіе соединенія $CO(C_6H_5)CH_3 . SbBr_3$, очень мало диссоціированнаго въ жидкомъ состояніи. При 25° и 50° характерные максимумы кривыхъ вязкости отвѣчаютъ 50% мол. $SbBr_3$, т. е. молекулярному отношенію

компонентовъ 1 : 1; нагрѣваніе до 95° сдвигаетъ ихъ на 2% мол. въ сторону трехбромистой сурьмы. Сравненіе аналогичныхъ системъ (фиг. 11 и 12):

$$CO(C_6H_5)_2 — SbBr_3$$
$$CO(C_6H_5)(CH_3) — SbBr_3$$

показываетъ наглядно существованіе тѣсной связи между діаграммами двухъ различныхъ методовъ физико-химическаго анализа. Соединенія одного и того же типа, обнаруживаемыя термическимъ анализомъ, сказываются также съ несомнѣнностью на изотермахъ вязкости.

11. **Анилинъ-трехлористая сурьма** (табл. 9, фиг. 13). Этимъ веществамъ отвѣчаетъ наиболѣе энергичное химическое взаимодѣйствіе, по сравненію съ предыдущими системами. Смѣшеніе анилина съ трехлористой сурьмой сопровождается сильнымъ разогрѣваніемъ, причемъ выдѣляется цѣлый рядъ кристаллическихъ продуктовъ присоединенія. Б. Н. Меншуткинъ [1]), по методу плавкости, могъ констатировать слѣдующія опредѣленныя соединенія:

$$SbCl_3 . C_6H_5(NH_2)$$
$$SbCl_3 . 2C_6H_5(NH_2)$$
$$SbCl_3 . 3C_6H_5(NH_2)$$
$$SbCl_3 . nC_6H_5(NH_2),\ n = 4,6$$

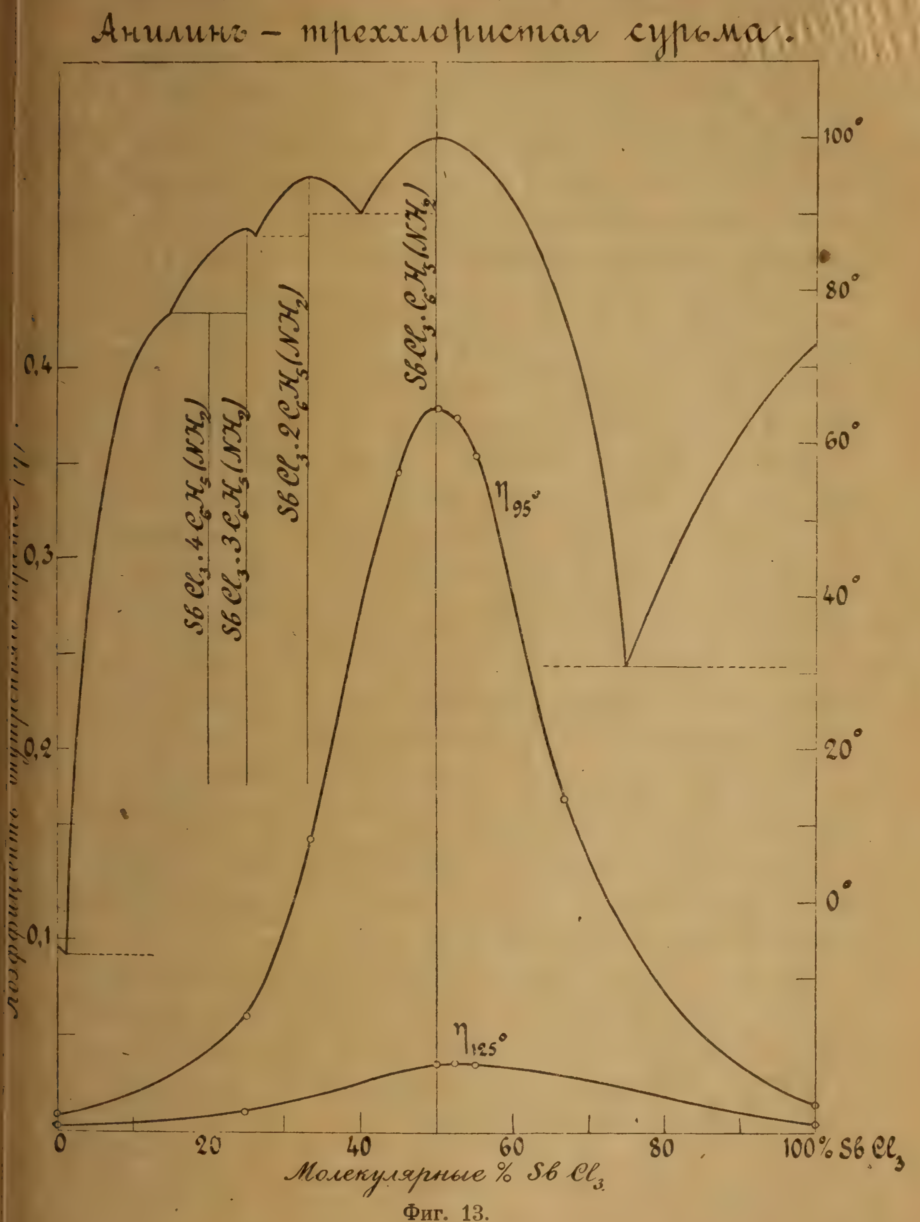
Таблица 9.

Анилинъ - трехлористая сурьма.

Молек. % $SbCl_3$.	Вѣсов. % $SbCl_3$.	95°		125°		Темпер. коэф. (α). (95—125°).
		d	η	d	η	
0	0	0,9554	0,00724	0,9284	0,00231	0,0710
25,0	44,76	1,4227	0,06059	1,3875	0,01082	0,1533
33,33	54,87	1,5801	0,15360	—	—	—
45,0	66,55	1,7997	0,34550	—	—	—
50,0	70,86	1,8877	0,37853	1,8421	0,03564	0,3207
52,5	72,88	1,9342	0,37444	1,8866	0,03571	0,3162
55,0	74,82	1,9805	0,35440	1,9309	0,03544	0,3000
66,67	82,94	2,1718	0,17520	—	—	—
100	100	2,6286	0,01532	2,5586	0,00497	0,0694

[1]) Б. Н. Меншуткинъ. Ж. Р. Х. О., **44**, 1128 (*1912*).

Первымъ тремъ соединеніямъ принадлежатъ дистектическія точки при 100,5°, 88° и 80° на діаграммѣ плавкости; послѣднія



Фиг. 13.

вещества $SbCl_3 . 4C_6H_5(NH_2)$ и $SbCl_3 . 6C_6H_5(NH_2)$ плавятся съ разложеніемъ въ переходныхъ точкахъ при 80° и около 7°—8°.

Внутреннее треніе было изслѣдовано при 125° и 95°; вторая температура представляется наиболѣе низкой температурой, при которой можно было производить измѣренія въ переохлажденныхъ жидкихъ системахъ. Какъ видно изъ фиг. 13, химическое взаимодѣйствіе компонентовъ сопровождается весьма значительнымъ возрастаніемъ внутренняго тренія. При 95° максимальная величина коэффиціента $\eta = 0{,}37853$ для 50% мол. смѣси въ 24,7 раза больше соотвѣтствующаго значенія для треххлористой сурьмы ($\eta = 0{,}01532$) [1]). Въ предыдущихъ системахъ, даже при бензофенонѣ, аналогичное отношеніе при 95° не превышало 1,67. Такое большое увеличеніе вязкости находитъ себѣ объясненіе въ относительно большей прочности соединеній, образуемыхъ треххлористой сурьмой съ анилиномъ, въ особенности $SbCl_3 . C_6H_5(NH_2)$, съ простѣйшимъ молекулярнымъ отношеніемъ компонентовъ $= 1:1$, которому принадлеж. наивысш. дистектика (105,5°, 50% мол. $SbCl_3$) кривыхъ плавкости и максимумъ діаграммы внутренняго тренія при 95°. Изъ этого факта мы можемъ заключить, что названное вещество является мало диссоціированнымъ и преобладающимъ въ жидкомъ состояніи при температурахъ вблизи точки плавленія. Съ повышеніемъ температуры до 125° диссоціація возрастаетъ, максимумъ изотермы вязкости становится болѣе плоскимъ и отходитъ отъ ординаты 1:1 на 2,5% мол. $SbCl_3$, перемѣщаясь согласно общему правилу въ сторону наиболѣе низкаго компонента, въ данномъ случаѣ — треххлористой сурьмы.

Хотя для болѣе точнаго опредѣленія вязкости въ области 25—45% мол. $SbCl_3$ нужно имѣть большее количество точекъ, но общій видъ изотермъ 95° и 125° выражается съ достаточной ясностью. Изъ различныхъ соединеній треххлористой сурьмы съ анилиномъ въ жидкую фазу при 95°—125° переходитъ главнымъ образомъ одно — $SbCl_3 . C_6H_5(NH_2)$.

Въ таблицѣ 10 приведены величины отношенія $\frac{\eta_{max}}{\eta_k}$ максимумовъ внутренняго тренія η_{max} къ соотвѣтствующимъ значеніямъ η_k для наиболѣе вязкаго компонента, вычисленныя при одной и той же температурѣ = 95°.

Отношеніе $\frac{\eta_{max}}{\eta_k}$ можетъ служить указателемъ относительной

[1]) На фиг. 12 масштабъ ординатъ принятъ въ 10 разъ меньше, чѣмъ для фиг. 6 — 10.

устойчивости продукта присоединенія въ жидкой фазѣ. Таблица 10 показываетъ наглядно зависимость этой величины отъ состава ароматическаго вещества; наименьшія значенія принадлежатъ углеводородамъ [1]), затѣмъ идутъ ихъ кислородныя производныя. Наибольшая величина (24, 71) принадлежитъ азотъ-содержащему производному бензола — анилину; послѣдній также и по термической діаграммѣ образуетъ твердый продуктъ присоединенія съ наивысшей температурой плавленія.

Таблица 10.

Двойная система.	$\frac{\eta_{max}}{\eta_k}$
$C_6H_5(NH_2)$ — $SbCl_3$.	24,71
$(C_6H_5)CO(CH_3)$ — $SbBr_3$	2,29
$(C_6H_5)_2CO$ — $SbBr_3$	1,67
$(C_6H_5)_3CH$ — $SbBr_3$.	1,32

На основаніи данныхъ настоящей работы мы приходимъ къ слѣдующимъ заключеніямъ:

1) Соединенія нафталина съ нитропроизводными бензола существуютъ только въ твердомъ состояніи; при расплавленіи они диссоціируютъ настолько, что не обнаруживаются на изотермахъ внутренняго тренія.

2) Въ жидкихъ системахъ, образованныхъ галоидными соединеніями сурьмы съ ароматическими углеводородами и ихъ производными, взаимодѣйствіе компонентовъ выражено очень ясно и указываетъ на тѣсную связь между максимумами изученныхъ нами вискозиметрическихъ изотермъ и дистектиками соотвѣтствующихъ термическихъ діаграммъ, опредѣленныхъ Б. Н. Меншуткинымъ.

[1]) Въ двойныхъ системахъ, образованныхъ нафталиномъ съ ди- и трифенилметаномъ, трехгалоидной сурьмой, отношеніе $\frac{\eta_{max}}{\eta_k}$ измѣняется при 90° — 100° въ предѣлахъ 1,09 — 1,32.

3) На изслѣдованныхъ примѣрахъ обнаруживаются различныя формы кривыхъ, принадлежащихъ ирраціональному типу вискозиметрическихъ діаграммъ (фиг. 2). Съ пониженіемъ температуры максимумы изотермъ внутренняго тренія перемѣщаются по направленію къ раціональной ординатѣ термической дистектики. Наоборотъ, съ повышеніемъ температуры вискозиметрическіе максимумы становятся болѣе плоскими и послѣдовательно сдвигаются въ сторону наиболѣе вязкаго компонента.

4) Въ системѣ трифенилметанъ-трехбромистая сурьма изотермы внутренняго тренія отмѣчаютъ образованіе въ жидкой фазѣ продукта присоединенія, который не найденъ по діаграммѣ плавкости

27 октября 1914 г.

Химическая лабораторія Петроградскаго Университета.

О комплексныхъ соединеніяхъ платины съ теллуристыми эфирами.

Э. Фрицмана.

Работами Ц. Бломстранда [1]), П. Класона [2]), Л. Чугаева [3]) и ихъ сотрудниковъ установлено, что тіоэфиры образуютъ съ солями двувалентной платины комплексныя соединенія слѣдующихъ трехъ типовъ: $[Pt.2\ R_2SX_2]$, $[Pt.4R_2S]\ PtX_4$ и $[Pt.4R_2S]X_2$ изъ которыхъ представители I типа показываютъ своеобразную изомерію (стереоизомерію по Вернеру).

Совершенно аналогичныя отношенія наблюдаются у соотвѣтственныхъ селенистыхъ соединеній, которыя мною [4]) недавно были подробно изслѣдованы, послѣ того какъ уже въ 1898 г. Петренъ описалъ производныя селенистаго этила.

---

[1]) Journ. prakt. Chem. N. F., **38**, 345 [*1888*].

[2]) Ber., **28**, 1493 [*1895*].

[3]) „О химическомъ строеніи комплексныхъ соединеній". Чугаевъ. С.-Петербургъ. *1910*.

[4]) Zeit. anorg. Chem., **73**, 239 [*1912*].

Естественно было ввести въ кругъ моихъ изслѣдованiй и еще неизвѣстныя комплексныя соединенiя теллуристыхъ эфировъ R_2Te съ двувалентными платиновыми солями. Предпринятые въ этомъ направленiи опыты относительно теллуристаго бензила $(C_6H_5CH_2)_2Te$ привели къ положительнымъ результатамъ.

Необходимый теллуристый бензилъ былъ полученъ по способу, выработанному въ нашей лабораторiи Л. Чугаевымъ [1]) и В. Хлопинымъ. Способъ этотъ заключается въ растворенiи теллура въ щелочномъ растворѣ ронгалита $NaHSO_2 . CH_2O$ и во взаимодѣйствiи возникающаго при этомъ теллуристаго натрiя съ хлористымъ бензиломъ или съ хлористымъ диметилбензилфениламмонiемъ. Полученный теллуридъ имѣетъ надлежащую т. пл. 53°.

Изъ него легко можетъ быть получено соединенiе $PtCl_2 . 2 (C_6H_5CH_2) Te$ и при томъ двумя различными путями. 1. Смѣшиваютъ спиртовый растворъ теллурида (2 мол.) съ воднымъ растворомъ хлороплатинита калiя; при взбалтыванiи почти сразу образуется объемистый оранжевый осадокъ комплекснаго соединенiя; или 2. примѣняютъ недавно предложенный Л. Чугаевымъ [2]) методъ, по которому исходнымъ матерiаломъ служитъ растворимый во многихъ органическихъ растворителяхъ хлороплатинитъ трипропиламмонiя; послѣднiй смѣшиваютъ съ теллуридомъ въ абсолютно-алкогольномъ растворѣ. Въ обоихъ случаяхъ получаются совершенно идентичныя соединенiя.

Дихлородибензилтеллуридплатина представляетъ собою оранжевый порошокъ, который легко растворяется въ хлороформѣ, труднѣе — въ спиртѣ и совершенно нерастворимъ въ эфирѣ. Въ растворенномъ состоянiи, особенно при нагрѣванiи, скоро наступаетъ разложенiе, которое довольно быстро идетъ дальше; растворъ темнѣетъ, затѣмъ чернѣетъ, причемъ выдѣляются теллуръ, платина и дибензилъ. Несмотря на это, при помощи быстрой кристаллизацiи изъ концентрированнаго хлороформнаго раствора удалось получить микро-кристаллическiй порошокъ зеленовато-оранжеваго цвѣта. Въ твердомъ состоянiи это комплексное соединенiе очень постоянно и нисколько не измѣняется при сохраненiи въ теченiе многихъ мѣсяцёвъ. При нагрѣванiи въ капиллярѣ для плавленiя это соединенiе около 115° — 120° темнѣетъ и начинаетъ разлагаться; при 200° темная масса еще не плавится.

---

[1]) Ber., **47**, 1269 [*1914*].

[2]) C. R., **159**, 188 [*1914*].

Анализъ далъ слѣдующіе результаты:

Навѣска 0,0944 гр.: 0,0483 гр. Pt + Te; 0,0209 гр. Pt.
Навѣска 0,0584 гр.: 0,0807 гр. CO_2: 0,0180 гр. H_2O.

$C_{28}H_{28}Te_2PtCl_2$. Вычисл. % Pt — 22,05; Te — 28,80; C — 37,97; H — 3,16.
Найдено „ „ — 22,14; „ — 29,02; „ — 37,69; „ — 3,42.

Примѣчаніе. Опредѣленіе платины и теллура вначалѣ представляло извѣстныя затрудненія. Слѣдующій методъ оказался очень подходящимъ. Навѣска съ 50 куб. сант. царской водки выпаривается почти до-суха на песчаной банѣ въ колбѣ Эрленмейера изъ іенскаго стекла, емкостью въ 200 куб. сант., причемъ операція эта повторяется по крайней мѣрѣ два раза. Остатокъ растворяется нацѣло въ горячей водѣ, растворъ подкисляется соляной кислотой, доводится до кипѣнія и осаждается горячимъ насыщеннымъ растворомъ гидразинсульфата, причемъ смѣсь поддерживаютъ около $^1/_2$ часа въ состояніи легкаго кипѣнія. Черный осадокъ переводится на взвѣшенный фильтръ, промывается горячей водой и сушится при 110° не болѣе 1 часа (при болѣе продолжительномъ сушеніи теллуръ замѣтно окисляется), послѣ чего опять взвѣшивается въ цилиндрикѣ съ притертымъ колпакомъ: получается суммарный вѣсъ платины и теллура. Далѣе осадокъ съ фильтромъ кладется въ предварительно взвѣшенный фарфоровый тигель, осторожно выпаривается съ дымящей азотной кислотой, прокаливается сперва на горѣлкѣ Бунзена, а потомъ на паяльной горѣлкѣ до постояннаго вѣса; такимъ образомъ, узнается содержаніе платины. Количество теллура вычисляется по разности между суммарнымъ вѣсомъ Pt + Te и вѣсомъ одной платины.

Судя по реакціи образованія и свойствамъ полученнаго соединенія, послѣднему нужно приписать координаціонную формулу $[Pt \cdot 2\ (C_7H_7)_2Te \cdot Cl_2]$.

Несмотря на легкую его разлагаемость, удалось опредѣлить молекулярный вѣсъ кріоскопическимъ способомъ. Для этой цѣли взято опредѣленное количество бромоформа, который затѣмъ былъ охлажденъ; къ нему прибавлено взвѣшенное количество соединенія, которое быстро растворяется въ бромоформѣ. Полученный растворъ сразу переносится въ предварительно охлажденный кріоскопъ, чтобы по возможности скорѣе окончить опредѣленіе. Послѣднее при такихъ условіяхъ дало:

Навѣска вещества 0,4036 гр.; бромоформа 42,8894 гр. Депрессія 0°,165.

$C_{28}H_{28}Te_2PtCl_2$. Вычислено M = 885; найдено = 821.

Изслѣдованіе продолжается и распространится на другіе простые теллуристые эфиры.

Петроградъ.
30 января 1915 г.

Изъ лабораторіи органической химіи Московскаго Сельско-хозяйственнаго Института.

Къ вопросу объ изомеризаціи циклическихъ соединеній.

Н. А. Розанова.

Вопросъ объ изомеризаціи циклическихъ соединеній является въ настоящее время однимъ изъ наиболѣе заслуживающихъ вниманія въ области органической химіи, который вслѣдствіе накопленія опытнаго матеріала необходимо привести въ систему и опредѣлить тѣ законности, по которымъ идетъ этотъ процессъ.

Изученіе явленій изомеризаціи циклическихъ соединеній начато уже давно. Къ работамъ, относящимся сюда, надо отнести работы В. В. Марковникова и Н. Д. Зелинскаго; но работы этихъ изслѣдователей по данному вопросу носятъ чисто случайный характеръ и имѣютъ скорѣе видъ отдѣльныхъ наблюденій дѣйствія, напр., высокихъ температуръ на циклическія соединенія. Правильное и систематическое изученіе положено было видными работами Н. Я. Демьянова и Н. М. Кижнера. Н. Я. Демьяновъ изучалъ и продолжаетъ изучать и до настоящаго времени явленія изомеризаціи триметиленовыхъ и тетраметиленовыхъ производныхъ подъ вліяніемъ различныхъ реагентовъ, какъ напр., азотистой кислоты, галоидоводородныхъ и щавелевой кислотъ, а также и к. сѣрной. Сюда надо отнести работы надъ изученіемъ дѣйствія азотистой кислоты на амины триметиленоваго ряда [1]); работы надъ превращеніемъ триметиленкарбинола при дѣйствіи бромистоводородной кислоты [2]); превращеніе гликоля винилтриметилена при дѣйствіи сѣрной кислоты [3]); превращеніе винилтриметилена при дѣйствіи окисловъ азота N_2O_3 [4]). Далѣе работа надъ превращеніемъ четырехчленнаго кольца въ пятичленное: дѣйствіе азотистой кислоты на тетраметилениламинъ [5]) и тетраметилен.-аминъ [6]); дѣйствіе кислотъ на циклобутилкарбинолъ [7]). Н. Я. Демьяновъ

---

[1]) Ж. Р. Х. О., **37**, 621; Ж. Р. Х. О., **39**, 1077.
[2]) Ж. Р. Х. О., **39**, 1085.
[3]) Ж. Р. Х. О., **43**, 507.
[4]) Ж. Р. Х. О., **37**, 619.
[5]) Ж. Р. Х. О., **34**, 648.
[6]) Ж. Р. Х. О., **35**, 26.
[7]) Ж. Р. Х. О., **42**, 837

наблюдалъ и уменьшенiе цикла; такъ, при окисленiи циклобутанола хромовой кислотой имъ полученъ алдегидъ триметиленоваго ряда [1]); циклобутанолъ превращается въ триметиленовое кольцо и при дѣйствiи бромистоводородной кислоты [2]).

Превращенiе болѣе сложныхъ тетраметиленовыхъ колецъ съ алкогольной функцiей подъ влiянiемъ бромистоводородной кислоты наблюдалъ Н. М. Кижнеръ [3]). Указанныя работы Н. Я. Демьянова и Н. М. Кижнера вполнѣ точно устанавливаютъ фактъ изомеризацiи колецъ. Изомеризацiю пятичленнаго кольца въ шестичленное доказалъ и С. С. Наметкинъ при полученiи метилциклопентана изъ чистаго циклопентана, переходя черезъ iодидъ циклопентилкарбинола [4]). О. Г. Филиповъ наблюдалъ разнообразныя явленiя изомеризацiи при изслѣдованiи углеводородовъ Г. Г. Густавсона, полученныхъ изъ пентаэритрита [5]).

Что касается механизма этихъ превращенiй, то сперва Н. Я. Демьяновымъ [6]) и позднѣе Валлахомъ [7]) высказано было предположенiе, что при явленiи изомеризацiи цикловъ, связанной съ увеличенiемъ цикла, долженъ получаться промежуточный продуктъ съ бициклической группировкой сообразно, напр. слѣдующей схемѣ:

$$\begin{array}{ccc} CH_2 - CH.CH_2OH \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 - CH_2 \end{array} \xrightarrow{(-H_2O)} \begin{array}{c} CH_2 - CH \\ | \qquad | \\ CH_2 - CH \end{array}\!\!>CH_2 \rightarrow \begin{array}{c} CH_2 - CH_2 \\ | \\ CH_2 - CH \end{array}\!\!>CH$$

О. Г. Филиповъ въ своихъ изслѣдованiяхъ съ углеводородами семициклическаго строенiя указываетъ на непрочность послѣдняго и переходъ такихъ углеводородовъ въ большiе циклы съ двойной связью, и объясняетъ полученiе какъ бы ненормальныхъ продуктовъ окисленiя также допущенiемъ промежуточныхъ бициклическихъ соединенiй и полученiемъ уже изъ послѣднихъ кислотъ съ большимъ содержанiемъ метиленовыхъ группъ, чѣмъ это можно было бы ожидать при окисленiи углеводорода,—такъ,

---

[1]) Ж. Р. Х. О., **39**, 1649.

[2]) Ж. Р. Х. О., **43**, 835.

[3]) Ж. Р. Х. О., **37**, 509; **40**, 676, 1002; **42**, 1211.

[4]) С. С. Наметкинъ. Къ вопросу о дѣйствiи азотной кислоты на углеводороды предѣльнаго характера; стр. 103.

[5]) Ж. Р. Х. О., **46**, 1141. О. Г. Филиповъ: Строенiе углеводородовъ Г. Г. Густавсона, полученныхъ изъ пентаэритрита.

[6]) Ж. Р. Х. О., **35**, 16.

[7]) Lieb. Ann., **353**, 318.

изъ метиленциклобутана имъ получена при окисленіи глутаровая кислота, на основаніи тѣхъ же соображеній онъ высказываетъ предположеніе, что при окисленіи метиленциклопентана возможно получить кислоту адипиновую.

Проводя параллель между всѣми указанными выше явленіями изомеризаціи, можно вывести то общее правило, что циклъ, какой бы онъ ни былъ, не является устойчивымъ по отношенію къ нѣкоторымъ реагентамъ, и что устойчивость его не стоитъ въ зависимости отъ того напряженія, о которомъ говоритъ А. Байэръ [1]); далѣе: при изомеризаціи наблюдается то общее явленіе, что циклическія соединенія съ боковой цѣпью переходятъ въ бо̀льшій циклъ, тогда какъ соединенія безъ боковой цѣпи даютъ циклъ меньшій съ образованіемъ боковой цѣпи.

При изученіи спектровъ поглощенія циклическихъ нитросоединеній [2]), при полученіи послѣднихъ по способу В. Мейера [3]), также было замѣчено, что реакція при этомъ проходитъ не только въ сторону замѣщенія галоида группой — NO_2 и одновременнаго образованія азотистыхъ эфировъ, но что въ то же время происходитъ изомеризація колецъ, что доказывается образованіемъ третичныхъ нитросоединеній или первичныхъ вмѣсто ожидаемыхъ вторичныхъ или обратно; а иногда наблюдается и образованіе простыхъ углеводородовъ.

Эти явленія изомеризаціи наблюдались при полученіи нитросоединеній изъ галоидопроизводныхъ слѣдующихъ спиртовъ: 1) изъ циклопентанола, 2) β-метил-циклопентанола, 3) гексагидро-*о*-крезола, 4) гексагидро-*п*-крезола, 5) гексагидро-*м*-крезола, 6) метил-1-циклогексилкарбинола-4, 7) метил-1-циклогексилкарбинола-3, 8) метил-1-циклогексилкарбинола-2.

Въ совмѣстной моей работѣ съ Н. Д. Зелинскимъ [4]), въ виду поставленныхъ въ работѣ другихъ задачъ, на этотъ фактъ изомеризаціи было только обращено вниманіе, и дальнѣйшей разработкѣ вопросъ не подвергался. Но, въ виду интереса вопроса, оставлено это изученіе не было, и при первой возможности было предпринято уже въ лабораторіи Московскаго Сельскохозяйственнаго Института у Профессора Н. Я. Демьянова, который отнесся къ этой работѣ съ чрезвычайнымъ интересомъ и не отказывалъ

---

[1]) Ber., **18**, 2277.

[2]) N. Zelinsky und N. Rosanoff. Zeit. Phys. Chem., **78**, 629; Ж. Р. Х. О., *1913*.

[3]) Lieb. Ann., **171**, 1; **175**, 88; **180**, 111.

[4]) L. cit.

въ возможности пріобрѣтенія необходимыхъ для этого цѣнныхъ препаратовъ.

Наиболѣе простымъ объектомъ для изученія явился циклопентанолъ, который получался изъ продажнаго адипиноваго кетона отъ Бендера и Гобейна въ Мюнхенѣ. Кетонъ возстановлялся металлическимъ натріемъ [1]) въ водно-эфирной средѣ въ токѣ углекислоты, и полученный спиртъ очищался переводомъ не прореагировавшаго кетона въ бисульфитное соединеніе. Изъ спирта былъ полученъ іодидъ дѣйствіемъ дымящейся іодистоводородной кислоты, при чемъ реакція велась при охлажденіи съ цѣлью предотвратить вліяніе всякихъ побочныхъ факторовъ на изомеризацію. Ради выясненія механизма реакціи изслѣдовались и всѣ побочные продукты. Чтобы быть увѣреннымъ въ чистотѣ препаратовъ, поступающихъ въ реакцію, они предварительно анализировались. Въ данномъ случаѣ возстановленію подвергалась фракція кетона съ темп. кипѣнія 139° — 141° при 750 мм.

Анализъ спирта:

Навѣска въ 0,1542 гр. дала 0,3950 гр. CO_2 и 0,1607 гр. H_2O.

Для $C_5H_9.OH$. Вычислено: % C = 69,70; % H_2 = 11,71.
Найдено: „ „ = 69,87; „ „ = 11,66.

Какъ сказано выше, спиртъ дѣйствіемъ дымящейся іодистоводородной кислоты при охлажденіи (температура не поднималась выше 10°) переводится въ іодидъ, для чего нѣтъ надобности брать большой избытокъ кислоты: вполнѣ достаточно 3 объемовъ кислоты къ взятому объему спирта; выходъ іодида до 85%, какъ и при большемъ количествѣ кислоты. Т. кип. іодида 78° — 79° при 46 мм. Были опредѣлены константы этого продукта и произведенъ анализъ.

Навѣска въ 0,1742 гр. дала 0,1946 гр. CO_2 и 0,0732 гр. H_2O.

Для C_5H_9J. Вычислено: C = 30,61%; H_2 = 4,63%.
Найдено: „ = 30,47%; „ = 4,70%.

d^{20}_{4} = 1,7096; для $C_5H_9.J$ вычислено: MR = 36,09.

n^{20}_{D} = 1,5447; Найдено „ = 36,22.

Какъ показываютъ аналитическія данныя, продуктъ совершенно чистый, и нѣтъ основанія предполагать, что вмѣстѣ съ іодидомъ перешелъ и алкоголь: въ этомъ случаѣ % водорода долженъ былъ бы значительно повыситься.

---

[1]) Wislicenus. Lieb. Ann., **275**, 322.

Можно было бы уже здѣсь предположить, согласно вышеуказаннымъ работамъ Н. Я. Демьянова и Н. М. Кижнера, что изомеризація протекаетъ при обработкѣ алкоголя іодистоводородной кислотой. Въ данномъ случаѣ этого нѣтъ, что доказывается полученіемъ углеводорода пентаметилена возстановленіемъ іодида цинковой пылью въ уксуснокислой средѣ. Полученный углеводородъ послѣ двухкратной перегонки надъ Na кипѣлъ 50° при 746 мм. Если бы предположить, что изомеризація произошла уже при дѣйствіи іодистоводородной кислоты, напр., въ метилтетраметиленъ, то темп. кип. была бы значительно ниже,—именно по Перкину [1]) она должна бы быть 39°—42° или 39°—36°,5 по Филипову [2]). Да кромѣ того величина молекулярной рефракціи у полученнаго возстановленіемъ углеводорода совпадаетъ съ теоретической, тогда какъ тетраметиленовое кольцо ее значительно повышаетъ [3]).

Константы полученнаго углеводорода таковы:

$d^{20}_{4} = 0{,}7447$. Для C_5H_{10} *MR* теоретич. $= 23{,}02$.

$n^{20}_{D} = 1{,}4075$. „ найдено $= 23{,}04$.

Анализъ:

1. Навѣска въ 0,2077 гр. дала 0,6505 гр. CO_2 и 0,2641 гр. H_2O.
2. „ „ 0,1427 гр. „ 0,4472 гр. CO_2 и 0,1852 гр. H_2O.

Для C_5H_{10} разсчитано: C = 85,62%: H_2 = 14,38%.
Найдено 1: „ = 85,42 „; „ = 14,22 „
„ 2: „ = 85,16 „; „ = 14,52 „

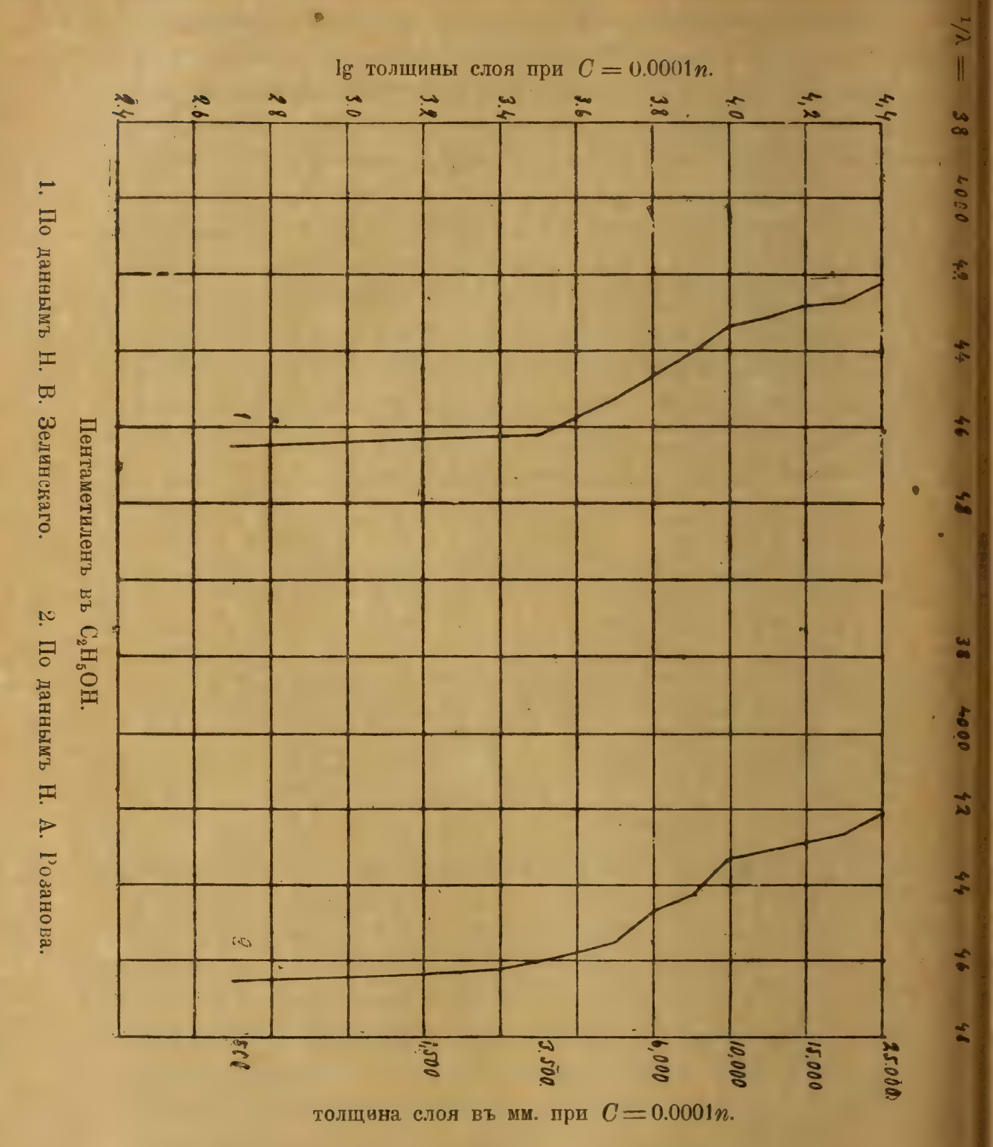
Такимъ образомъ явленіе изомеризаціи пятичленнаго кольца въ четырехчленное при дѣйствіи іодистоводородной кислоты не имѣетъ мѣста, что уже можно видѣть и изъ изслѣдованій С. С. Наметкина [4]), получившаго нитросоединеніе вторичнаго характера при нитрованіи углеводорода изъ іодида циклопентанола.

Для доказательства тождественности продукта, полученнаго при возстановленіи іодциклопентана, съ синтетическимъ пентаметиленомъ я воспользовался еще методомъ спектрографическаго анализа, сравнивая кривыя поглощенія въ ультрафіолетовой части

---

[1]) Journ. Chem. Soc., **53**, 201.
[2]) L. cit.
[3]) F. Eisenlohr, Spektrochemie organischer Verbindungen, S. 140 и I. Oestling Journ. Chem. Soc., **101**, 457.
[4]) С. С. Наметкинъ. Къ вопросу о дѣйствіи азотной кислоты.

спектра того и другого препарата. Обѣ кривыя, какъ видно изъ чертежа (Фиг. 1) вполнѣ совпадаютъ, чего нельзя, конечно, ожи-



Пентаметиленъ въ C_2H_5OH.

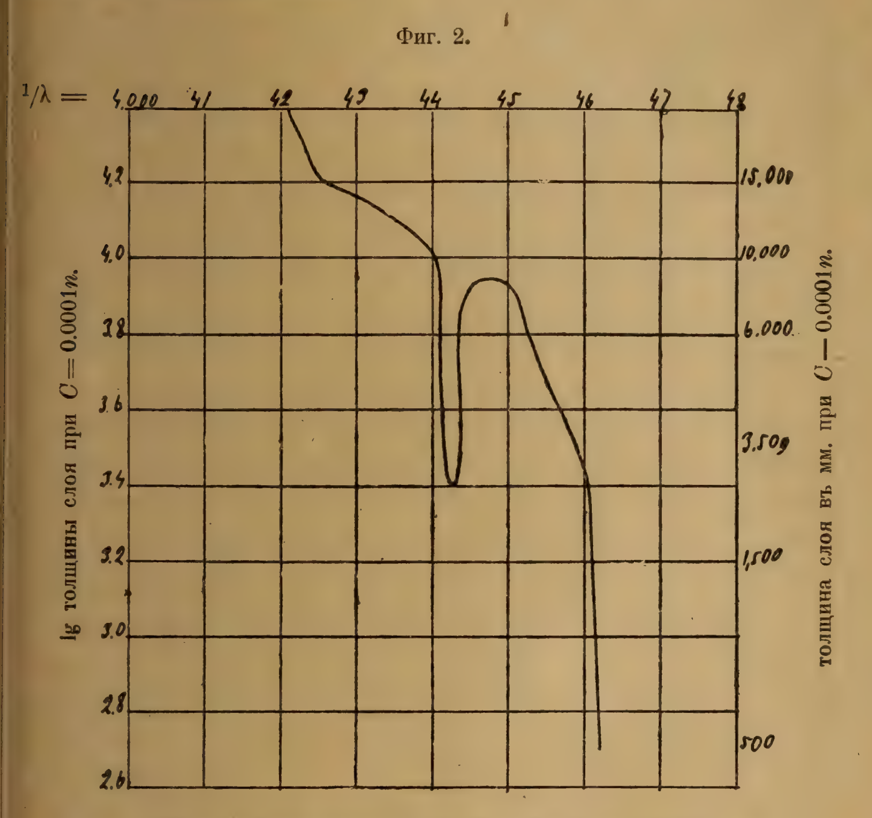
1. По даннымъ Н. В. Зелинскаго. 2. По даннымъ Н. А. Розанова.

дать при нетождественности препаратовъ, пользуясь такимъ чувствительнымъ методомъ.

Кривая синтетическаго пентаметилена предоставлена мнѣ Н. Д. Зелинскимъ, какъ и другія кривыя, которыми я пользовался для

сравненій. Для сравненія я провожу и кривую [1]) того углеводорода, который Н. Д. Зелинскій [2]) считаетъ за метилтетраметиленъ. Эта кривая, какъ видно изъ чертежа (фиг. 2), рѣзко отличается отъ кривой пентаметилена, имѣя полосу поглощенія съ maximum'омъ при $^1/\lambda = 4450$. Есть основаніе думать, что эта кривая является кривой смѣси нѣсколькихъ углеводородовъ, въ томъ числѣ циклопентена.

Фиг. 2.



Метилъ-тетраметиленъ Н. Д. Зелинскаго въ C_2H_5OH.

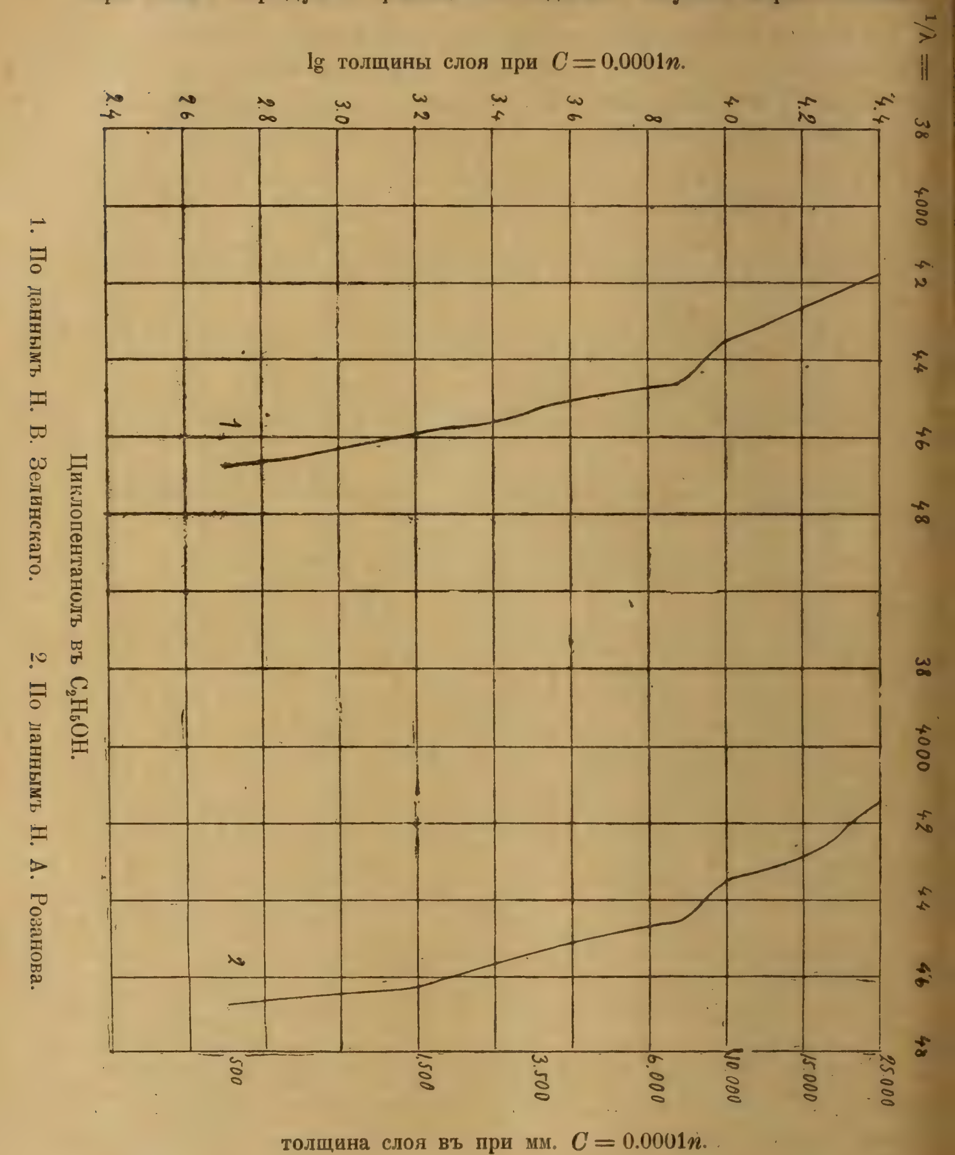
Какъ доказательство однородности алкоголя я тоже приведу кривую, въ свою очередь вполнѣ совпадающую съ кривой Н. Д. Зелинскаго (фиг. 3).

Іодциклопентанъ, который я на основаніи вышеприведенныхъ данныхъ считаю за таковой, реакціей съ $AgNO_2$ переводится въ

[1]) Joh. Plotnikow. Photochemische Versuchstechnik, S. 154.

[2]) Зелинскій и Лисицинъ. Ж. Р. Х. О., 41, 324.

нитросоединеніе. Въ моемъ распоряженіи іодида было 170 гр., который частями по 85 гр. и пускался въ реакцію нитрованія; при этомъ продуктъ реакціи въ одномъ случаѣ обработывался



Циклопентанолъ въ C_2H_5OH.

1. По даннымъ Н. В. Зелинскаго. 2. По даннымъ Н. А. Розанова.

крѣпкой щелочью, въ другомъ — этилатомъ натрія. 85 гр. іодюра въ растворѣ абсолютнаго эфира было постепенно внесено въ смѣсь азотистокислаго серебра (высушеннаго до постояннаго вѣса),

взятаго въ небольшомъ избыткѣ противъ теоріи, съ чистымъ морскимъ пескомъ. Реакція начиналась черезъ нѣсколько минутъ, и шла довольно спокойно; если замѣчалось начало кипѣнія эфира, то реакціонная колба охлаждалась. Уже при началѣ реакціи выдѣляется NO, о чемъ можно судить по окрашиванію газа въ холодильной трубкѣ при сниманіи съ холодильника хлоркальціевой трубочки. Выдѣляющіеся газообразные продукты поглощались водой въ промывномъ сосудѣ, соединенномъ съ холодильникомъ. Кромѣ азотистой кислоты въ сосудѣ было обнаружено присутствіе и синильной кислоты, на что ясно указывала рѣзко выраженная реакція на берлинскую лазурь. Выяснить образованіе этой кислоты очень затруднительно, — и это явленіе не единичное, какъ было сообщено мнѣ Н. Я. Демьяновымъ. Послѣ продолжительнаго стоянія реакціонной смѣси при обыкновенной температурѣ колба переносится на водяную баню и нагрѣвается въ теченіе 3 — 6 часовъ до исчезновенія реакціи на галоидъ (проба Бельштейна). Эфирный растворъ отфильтровывается, твердый остатокъ промывается нѣсколько разъ сухимъ эфиромъ, послѣ чего послѣдній отгоняется съ длиннымъ дефлегматоромъ.

Когда температура достигаетъ 39°, собирается отдѣльная фракція 39° — 41° и вновь перегоняется; при этомъ собирается нѣкоторое количество съ постоянной температурой 40°. Количество этого продукта очень незначительное, и потому онъ подробно не изслѣдовался и прямо былъ обработанъ бромомъ, — при дѣйствіи брома замѣчается и слабое выдѣленіе бромистаго водорода. Бромистое производное было очищено щелочью, промыто и высушено, и неперегнанный продуктъ былъ проанализированъ на содержаніе брома. Анализъ указываетъ на продуктъ $C_5H_8Br_2$, хотя анализъ и несовсѣмъ подходящій въ виду, конечно, нечистоты продукта.

1. 0,1243 гр. вещ. дали 0,2003 гр. AgBr.
2. 0,1311 гр. „ „ 0,2119 гр. „

Для $C_5H_8Br_2$ разсчитано: Br = 70,14%
Найдено: 1. „ = 68,59%
„ 2. „ = 68,80%.

Возможно, что здѣсь происходитъ какъ разъ образованіе тетраметиленоваго кольца, но не метилтетраметилена, такъ какъ послѣдній по изслѣдованію О. Г. Филипова съ бромомъ не реагируетъ. Можно говорить объ образованіи тетраметиленоваго кольца съ семициклической группировкой и объ одновременномъ

образованіи циклопентена. Такъ какъ здѣсь идетъ одновременно образованіе синильной кислоты, то образованіе тетраметиленоваго кольца съ семициклической группировкой нѣсколько подтверждаетъ этотъ фактъ: образованіе идетъ на счетъ разрыва двойной связи въ боковой цѣпи.

$$\begin{array}{lll} CH_2 - & C & =\vdots= CH_2 \\ | & | & \\ CH_2 - & CH_2 & \end{array}$$

Послѣ отгонки на водяной банѣ низко кипящей фракціи остатокъ перегоняется въ vacuum'ѣ. Сперва гонится фракція 52° при 72 мм; при обыкновенномъ давленіи фракція эта кипитъ 110° — 113°. По свойствамъ это оказался азотистый эфиръ, что подтверждается и аналитическими данными.

Анализъ:

0,1435 гр. вещ. дали 15,2 куб. сант. N_2 при 750 мм. и 20°.

Для C_5H_9ONO разсчитано N_2 = 12,20%

Найдено „ = 11,95%.

Послѣ отгонки въ vacuum'ѣ азотистаго эфира значительное количество перегоняется 60°—70° при 24 — 17 мм. Масса эта обрабатывалась двоякимъ путемъ.

1. Обработка крѣпкой водной щелочью по Коновалову: констатировано вторичное нитросоединеніе, что подтверждается переведеніемъ его въ кетонъ по Коновалову; кетонъ охарактеризованъ семикарбазономъ съ т. пл. 216°— 218°, свойственной семикарбазону циклопентанона. При дѣйствіи слабой сѣрной кислоты на щелочной растворъ получается псевдонитролъ. Въ нейтральномъ продуктѣ послѣ обработки щелочью обнаруженъ циклопентанолъ, охарактеризованный уретаномъ съ т. пл. 136° — 138°, и третичное нитросоединеніе.

2. Обработка алкоголятомъ натрія. Здѣсь выдѣлены тѣ же продукты; не обнаруженъ только циклопентанолъ.

При томъ и другомъ способѣ обработки главными продуктами оказались псевдонитролъ и третичное нитросоединеніе. Для выдѣленія псевдонитрола поступаютъ такъ: щелочный растворъ обрабатывается осторожно слабой сѣрной кислотой при охлажденіи; сейчасъ же начинаютъ выдѣляться кристаллы, растворяющіеся въ эфирѣ съ ярко-зеленой окраской. Дважды перекристаллизованные изъ эфира получаются въ красивыхъ пластинкахъ съ темп. плавл. 98° (при плавленіи масса сперва дѣлается зеленой, потомъ красной).

Анализъ этого продукта далъ слѣдующіе результаты:

0,1249 гр. вещ. дали 21,5 куб. сант. N_2 при 16°,5 и 749 мм.

Разсчитано для $C_5H_8N_2O_3$: N_2 = 19,48%.
Найдено: „ = 19,69%.

0,1345 гр. вещ. дали 0,2061 гр. CO_2 и 0,0698 гр. H_2O.

Для $C_5H_8N_2O_3$ разсчитано: C = 41,64%; H_2 = 5,59%.
Найдено „ = 41,80%; „ = 5,81%.

По свойствамъ и анализу полученное вещество должно быть отнесено къ псевдонитролу

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH_2 \diagdown \quad \diagup NO \\ | \qquad\qquad\quad C \\ CH_2 - CH_2 \diagup \quad \diagdown NO_2 \end{array},$$

который былъ уже полученъ Н. Я. Демьяновымъ дѣйствіемъ азотистой кислоты на нитросоединеніе изъ іодюра, полученнаго дѣйствіемъ іодистоводородной кислоты на циклобутилкарбинолъ [1]).

Здѣсь возможно, конечно, предположить образованіе въ первую фазу реакціи вторичнаго нитросоединенія, которое уже затѣмъ реагируетъ съ образующейся одновременно азотистой кислотой.

Итакъ, вмѣсто ожидаемаго вторичнаго нитросоединенія, котораго здѣсь образуется очень мало, главная масса есть псевдонитролъ. Но большаго интереса заслуживаетъ при этой реакціи образующееся третичное нитросоединеніе, которое послѣ продолжительной обработки крѣпкой щелочью (1 : 1) подвергалось перегонкѣ въ vacuum'ѣ. Получена фракція 80° — 82° при 30 мм. Изъ 60 гр. іодида этой фракціи получено 10 гр.

n_D^{20} = 1,4589 MR для $C_5H_9NO_2$ разсчитано = 28,68
$d\frac{20}{4}$ = 1,0795 „ Найдено = 29,09

Инкрементъ = + 0,41.

И третичный характеръ нитросоединенія, и величина инкремента явно указываютъ на тетраметиленовое кольцо.

Анализъ:

0,1417 гр. вещ. дали 14,7 куб. сант. N_2 при 755 мм. и 20°.
0,1894 гр. „ „ 0,3610 гр. CO_2 и 0,1365 гр. H_2O.

Для $C_6H_9NO_2$ разсчитано: N_2 = 12,20%; C = 52,12%; H_2 = 7,88%.
Найдено: „ = 12,07%: „ = 51,98%; „ = 8,08%.

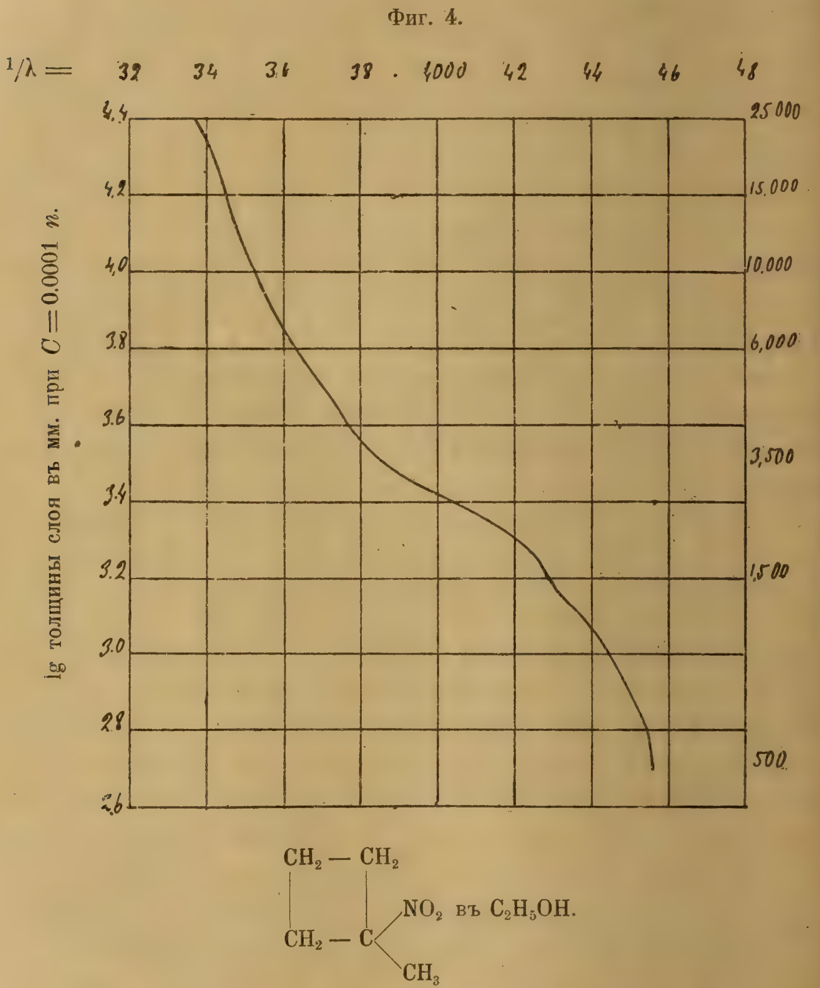
---

[1]) Ж. Р. Х. О., **35**, 35; **42**, 847.

Соединеніе это изслѣдовалось спектрографически; кривая приведена на фиг. 4.

Кривая указываетъ на общее поглощеніе; прибавленіе къ соединенію щелочи не измѣняетъ ни характера кривой, ни производитъ смѣщенія ея къ видимой части спектра.

Фиг. 4.



Сравнивая [1]) кривыя 1 . 1-метилнитроциклогексана, 1 . 1-метилнитроциклопентана и, наконецъ, 1 . 1-метилнитротетраметилена, можно наблюдать общее уменьшеніе степени поглощенія съ уменьшеніемъ молекулярной массы соединенія, и также уменьшеніе

[1]) Zeit. phys. Chem., **78**, 629.

глубины полосы поглощенія съ полнымъ ея исчезновеніемъ у 1.1-метилнитротетраметилена; и только сильный перегибъ кривой въ той же области указываетъ на общій характеръ соединеній.

Интересно было третичное соединеніе перевести въ аминъ путемъ возстановленія и аминъ дѣйствіемъ азотистой кислоты перевести въ спиртъ; опыты здѣсь были безрезультатны; при возстановленіи оловомъ въ солянокисломъ растворѣ получается почти чистый хлористый аммоній, какъ показали анализы хлороплатината. При возстановленіи въ этомъ случаѣ происходитъ, повидимому, полный разрывъ кольца съ образованіемъ летучихъ углеводородовъ, о чемъ свидѣтельствуетъ выдѣляющійся сильный рѣзкій запахъ.

Для дальнѣйшей работы циклопентанолъ черезъ іодидъ и Mg—соединеніе переведенъ въ циклопентилкарбинолъ, описанный Н. Д. Зелинскимъ [1]). Для этого іодидъ въ эфирномъ растворѣ пускается сперва въ реакцію съ Mg; когда весь Mg внесенъ, начинаютъ прибавлять абсолютно сухого и очень мелко истертаго триоксиметилена, послѣ чего достаточно нагрѣть на водяной банѣ 2 часа. Изъ реакціонной смѣси обычнымъ путемъ выдѣляется циклопентилкарбинолъ.

Часть спирта переводится дѣйствіемъ на холоду іодистоводородной кислоты въ іодидъ, который кипитъ 79°—80° при 28—30 мм. Іодидъ дѣйствіемъ азотистокислаго серебра переводится въ нитросоединеніе. И здѣсь опять реакція идетъ въ разнообразныхъ направленіяхъ, при чемъ въ полученныхъ продуктахъ найдены главнымъ образомъ первичное и третичное нитросоединенія и только слѣды вторичнаго. Отсюда надо заключить, что тутъ кромѣ реакціи нитрованія одновременно проходятъ и явленія изомеризаціи, причемъ боковая цѣпь въ главной своей массѣ становится къ углеродному циклическому атому.

$CH_2 - CH_2$ \
| >$CH . CH_2J$ → $(+ AgNO_2)$
$CH_2 - CH_2$ /

1. $CH_2 - CH_2$ \ / CH_3
| >C<
$CH_2 - CH_2$ / \ NO_2 главная масса.

2. $CH_2 - CH_2$ \
| >$CH . CH_2NO_2$
$CH_2 - CH_2$ /

3. $CH_2 - CH_2 - CHNO_2$
| |
$CH_2 - CH_2 - CH_2$ слѣды.

---

[1]) Ber., **41**, 2629.

Такимъ образомъ, при нитрованіи азотистокислымъ серебромъ мы получаемъ только перегруппировку боковой цѣпи въ ядро; изомеризація этого самаго ядра происходитъ въ самыхъ незначительныхъ количествахъ. С. С. Наметкинъ при возстановленіи вышеуказаннаго іодида получилъ значительное количество гексаметилена, откуда имъ высказано предположеніе объ изомеризаціи цикла уже при дѣйствіи іодистоводородной кислоты; онъ велъ іодированіе при повышенной температурѣ (100° — 105°), а послѣднее и является, по всей вѣроятности, главнымъ факторомъ въ явленіяхъ изомеризаціи.

Выдѣленное здѣсь первичное нитросоединеніе

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH_2 \diagdown \\ | \qquad\qquad\quad\; > CH \, . \, CH_2NO_2 \\ CH_2 - CH_2 \diagup \end{array}$$

циклопентилнитрометанъ, является безцвѣтной жидкостью съ темп. кип. 110° при 35 мм., которая растворяется въ щелочахъ съ сильно желтой окраской; изъ щелочного раствора опять можетъ быть выдѣлено углекислотой.

Анализъ:

0,1432 гр. вещ. дали 13,9 куб. сант. N_2 при 750 мм. и 20°.

0,1388 гр. „ „ 0,2834 гр. CO_2 и 0,1079 гр. H_2O.

Для $C_6H_{11}NO_2$ разсчитано: N = 10,85%; C = 55,77%; H_2 = 8,59%.

Найдено: „ = 10,99%; „ = 55,69%; „ = 8,70%.

Константы:

n_D^{20} = 1,4587   *MR* для $C_6H_{11}NO_2$ Вычисл. = 33,29.

d_4^{20} = 1,0713   „ „ Найден. = 33,18.

Третичное нитросоединеніе можетъ имѣть только формулу 1 . 1 - метилнитропентаметилена

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH_2 \diagdown \quad \diagup CH_3 \\ | \qquad\qquad\quad\; > C < \\ CH_2 - CH_2 \diagup \quad \diagdown NO_2 \end{array}$$

; оно представляетъ безцвѣтную жидкость съ т. кип. 86° — 88° при 30 мм.

Анализъ:

0,1243 гр. вещ. дали 12,2 куб. сант. N_2 при 740 мм. и 20°.

0,1435 гр. „ „ 0,2925 гр. CO_2 и 0,1125 гр. H_2O.

Для $C_6H_{11}NO_2$ разсчитано N_2 = 10,85%; C = 55,77%; H_2 = 8,59%.

Найдено: „ = 10,90%; „ = 55,60%; „ = 8,75%.

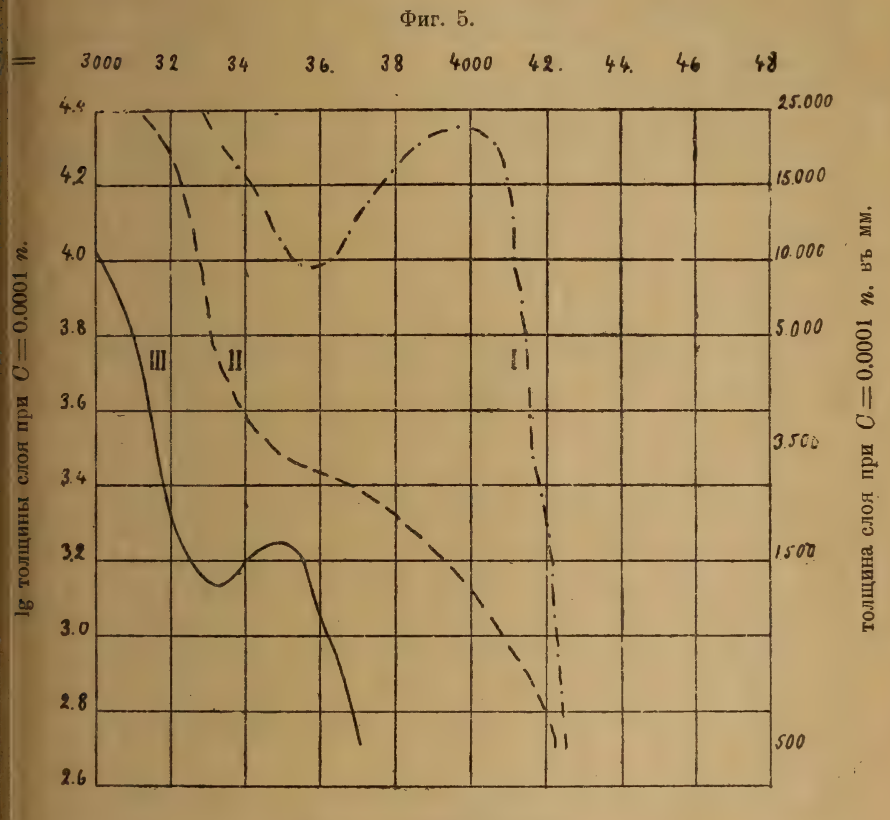
Константы:

n_D^{20} = 1,4493   *MR* вычисл. для $C_6H_{11}NO_2$ = 33,29.

d_4^{20} = 1,0439   „ Найдено „ = 33,42.

Продуктъ по своимъ константамъ оказывается сходнымъ съ продуктомъ С. С. Наметкина, полученнымъ имъ при нитрованіи чистаго углеводорода изъ β-метилциклопентанона. Спектрографическое изслѣдованіе также доказываетъ тождественность обоихъ препаратовъ, тогда какъ кривая первичнаго нитросоединенія

Фиг. 5.



I. 1.1. Метил-нитропентаметиленъ.
II. Циклопентилнитрометанъ.
III. Циклопентилнитрометанъ + C_2H_5 . ONa.

рѣзко отличается и напоминаетъ кривую гексагидрофенилнитрометана, которая при прибавленіи щелочи сдвигается къ видимой части спектра, образуя въ то же время и полосу поглощенія, какъ это видно изъ чертежа (фиг. 5) [1].

---

[1]) Здѣсь я съ согласія А. М. Беркенгейма и въ его редакціи привожу то объясненіе съ электронной точки зрѣнія, которое приводится имъ для доказательства явленія изомеризаціи при дѣйствіи азотистокислаго серебра на

Изомеризація кольца наблюдалась и при дѣйствіи щавелевой кислоты на циклопентилкарбинолъ. Алкоголь, нѣсколько разъ перегонявшійся со щавелевой кислотой, далъ углеводородъ непредѣльнаго характера, собранный сперва въ предѣлахъ 80°—84°.

іодюры. За разрѣшеніе помѣстить мнѣ это въ своей статьѣ и за любезное предоставленіе самого текста выражаю и здѣсь свою благодарность А. М. Беркенгейму.

При полученіи іодюра изъ соотвѣтствующаго алкоголя отрицательная группа OH' только мѣняется мѣстомъ съ отрицательнымъ іономъ J', и тутъ нѣтъ никакихъ основаній для какой-либо изомеризаціи. Иначе дѣло обстоитъ при дѣйствіи на іодюръ азотистокислаго серебра. Сначала и тутъ происходитъ такая же реакція обмѣннаго разложенія, какъ въ первомъ случаѣ, причемъ на мѣсто отрицательнаго іона J' становится отрицательная же группа $N\genfrac{}{}{0pt}{}{\cdots O''}{O''}$ — и получается азотистокислый эфиръ, являющійся, повидимому, первымъ и, вѣроятно, главнымъ продуктомъ реакціи. Однако же далѣе имѣетъ мѣсто частичное превращеніе этого азотистокислаго эфира въ нитропродуктъ. Это превращеніе сопровождается переходомъ отрицательной группы $N\genfrac{}{}{0pt}{}{\cdots O''}{O''}$ — въ положительную группу $-N\genfrac{}{}{0pt}{}{\cdots\cdot\cdot O''}{O''}$, въ которой $N^{\cdots}$ превращается въ $N^{\cdots\cdot\cdot}$.

Такой переходъ трехзаряднаго іона $N^{\cdots}$ въ пятизарядный $N^{\cdots\cdot\cdot}$ долженъ обязательно сопровождаться уменьшеніемъ положительнаго заряда какого-нибудь другого имѣющагося тутъ іона, къ которому должны перейти два электрона, освобождающіеся при переходѣ іона $N^{\cdots}$ въ іонъ $N^{\cdots\cdot\cdot}$. Этимъ іономъ, который увеличиваетъ тутъ число своихъ отрицательныхъ зарядовъ за счетъ двухъ электроновъ, является сосѣдній іонъ углерода, который до этого имѣлъ одновременно одинъ положительный зарядъ, благодаря которому онъ стягивался съ отрицательной группой $N\genfrac{}{}{0pt}{}{\cdots O''}{O''}$ —, и три отрицательныхъ заряда, съ помощью которыхъ онъ стягивался съ $2H^{\cdot}$ и съ сосѣднимъ іономъ углерода, въ которомъ преобладаютъ положительные заряды. Теперь этотъ крайній и ближайшій къ группѣ NO_2 углеродъ, съ переходомъ къ нему 2-хъ электроновъ съ $N^{\cdots}$ при обращеніи послѣдняго въ $N^{\cdots\cdot\cdot}$, погашаетъ свой единственный положительный зарядъ и вмѣсто него получаетъ четвертый отрицательный зарядъ. Такимъ образомъ, этотъ крайній углеродъ значительно измѣняетъ свой характеръ, что ведетъ къ тому, что къ нему перетягивается іонъ $H^{\cdot}$ съ сосѣдняго углерода, имѣющаго менѣе отрицательный характеръ и къ этому послѣднему переходитъ группа $-N\genfrac{}{}{0pt}{}{\cdots\cdot\cdot O''}{O''}$, имѣющая болѣе сильно выраженный положительный характеръ. При этомъ достигается болѣе устойчивая система потому, что съ менѣе отрицательнымъ углеродомъ болѣе положительный сложный іонъ $-N\genfrac{}{}{0pt}{}{\cdots\cdot\cdot O''}{O''}$ долженъ стянуться прочнѣе, чѣмъ съ нимъ раньше могъ стягиваться іонъ $H^{\cdot}$, и съ другой стороны, съ

Перегнанный затѣмъ подъ металлическимъ Na онъ кипѣлъ 83°—83°,5 при 755 мм.

Здѣсь можно было ожидать образованія метиленпентаметилена $\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} > C=CH_2$, но физическія константы и продукты окисленія несомнѣнно указываютъ на то, что мы имѣемъ дѣло съ шестичленнымъ кольцомъ. Этотъ углеводородъ по константамъ оказался сходнымъ съ углеводородомъ Н. Д. Зелинскаго [1]), полученнымъ послѣднимъ изъ циклогексилкарбинола при дѣйствіи на него щавелевой кислоты, и есть тетрагидробензолъ

$$\begin{matrix} CH_2 - CH_2 - CH \\ | \qquad\qquad\quad \| \\ CH_2 - CH_2 - CH \end{matrix} .$$

Анализъ:

0,1575 гр. вещ. дали 0,5059 гр. CO_2 и 0,1755 гр. H_2O.

Для C_6H_{10} разсчитано C = 87,72%; H_2 = 12,28%.
Найдено „ = 87,60%; „ = 12,45%.

Константы:

$d^{20}_4 = 0,8092$ *MR* для $C_6H_{10}|^{=}$ вычисл. = 27,26.
$n^{20}_D = 1,4503$ „ „ найденн. = 27,28.

Константы тетрагидробензола Н. Д. Зелинскаго:

$d^{27}_4 = 0,8054$; $n^{27}_D = 1,4428$; *MR* = 27,01.

Нормальная величина молекулярной рефракціи всецѣло указываетъ на отсутствіе соединенія съ семициклической группировкой.

Въ продуктахъ окисленія крѣпкой азотной кислотой (1,4) при

положительнымъ іономъ H· стягивается теперь болѣе отрицательный іонъ углерода, чѣмъ былъ тотъ углеродъ, съ которымъ этотъ іонъ H· былъ стянутъ раньше.

$$\begin{matrix} CH_2 - \overset{''''}{C}H\cdot_2 \\ | \\ CH_2 - \overset{''''}{C}H\cdot_2 \end{matrix} > \overset{\cdots\,'}{C}H - \overset{'''}{C}H_2 - \overset{''}{O} - \overset{\cdots\,''}{N}O \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{matrix} CH_2 - \overset{''''}{C}H\cdot_2 \\ | \\ CH_2 - \overset{''''}{C}H\cdot_2 \end{matrix} > \overset{\cdots\,'}{C} < \begin{matrix} \overset{''''}{C}H\cdot_3 \\ \\ N\cdots\cdots O_2'' \end{matrix}$$

[1]) Ber., **34**, 3252.

кипяченіи найдена адипиновая кислота съ темп. пл. 147°—148°; послѣдняя превращена въ серебряную соль и проанализирована.

Анализъ соли:

0,1549 гр. соли дали послѣ прокаливанія 0,0929 гр. Ag.

Для $C_6H_8O_4Ag_2$ разсчитано Ag = 59,96%.
Найдено „ = 60,04%.

Такимъ образомъ, здѣсь произошла изомеризація пятичленнаго кольца въ шестичленное по слѣдующей схемѣ, предполагая образованіе промежуточнаго бициклическаго продукта:

$CH_2 - CH_2$ / $CH_2 - CH_2$ > $CH . CH_2OH$ $\xrightarrow{(-H_2O)}$ $CH_2 - CH_2 - CH$ / $CH_2 - CH - CH_2$ → $CH_2 - CH_2 - CH$ / $CH_2 - CH_2 - CH$.

Основываясь на тѣхъ превращеніяхъ, которыя описаны выше, приходится признать подвижность и пятичленнаго цикла, который по теоріи Байэра долженъ бы обладать особой устойчивостью. Способность его къ изомеризаціи наблюдается не только при дѣйствіи кислотныхъ реагентовъ, но даже и при такой, казалось бы, умѣренной реакціи, каковой должно быть нитрованіе азотисто-серебряной солью. Процессъ изомеризаціи проходитъ по той же законности, какъ и у другихъ цикловъ, а именно: кольцо съ боковой цѣпью изомеризуется въ кольцо съ однимъ углероднымъ атомомъ больше, нѣтъ боковой цѣпи — въ кольцо съ меньшимъ на одинъ количествомъ углеродовъ. Такимъ образомъ, явленіе изомеризаціи цикловъ — можно считать явленіемъ очень обычнымъ, при томъ такимъ, которое въ нѣкоторыхъ условіяхъ можетъ быть задержано, но съ тѣмъ, чтобы оно пошло въ слѣдующей стадіи химическаго превращенія. Понижая энергію превращеній, что вызывается пониженіемъ температуры, можно уже остановить процессъ изомеризаціи, — такъ, дѣйствіе на холоду іодисто-водородной кислоты изомеризаціи въ случаѣ циклопентанола не вызвало, но дальнѣйшая реакція нитрованія азотисто-серебряной солью вызвала измѣненіе цикла. При дѣйствіи на алкоголи щавелевой кислоты всегда должно, на основаніи вышесказаннаго, наблюдаться увеличеніе цикла, что и подтверждается измѣненіемъ циклобутилкарбинола и циклопентилкарбинола.

Въ дальнѣйшемъ интересно будетъ подробно изслѣдовать продукты превращенія циклогексанола при тѣхъ же реакціяхъ нитрованія, а также изучить и дѣйствіе щавелевой кислоты на алкоголи гексаметиленоваго кольца.

Таблицы измѣреній спектровъ поглощенія.

Толщина слоя въ миллиметрахъ.	Къ фиг. 1. Пентаметиленъ въ C_2H_5OH. $^1/\lambda$		Къ фиг. 3. Циклопенталонъ въ C_2H_5OH. $^1/\lambda$	
	Кривая 1-я.	Кривая 2-я.	Кривая 1-я.	Кривая 2-я.
50	4228	4221	4177	4175
40	4273	4266	4227	4219
30	4283	4290	4266	4275
20	4329	4333	4348	4346
15	4415	4425	4460	4458
12	—	4468	4464	4466
10	4525	4556	4492	4496
7	4619	4617	4537	4541
5	4625	4621	4562	4566
3	—	4636	4591	4632
1	4651	4656	4669	4673

Толщина слоя въ миллиметрахъ.	Къ фиг. 2. Метилтетраметиленъ. $^1/\lambda$	Къ фиг. 4. $CH_2 - CH_2$ / $CH_2 - C < {CH_3 \atop NO_2}$ $^1/\lambda$
50	4219	3374
40	4255	3415
30	4292	3442
20	4415	3522
15	4415 — 4464 4525	3579
12		3636
10	4421 — 4464 4587	3706
7	4431 — 4464 4598	3846
5	4444 — 4464 4630	4049
1	4640	4550

Толщина слоя въ миллиметрахъ.	Къ фиг. 5. 1 . 1 метилнитропентаметиленъ I.		Къ фиг. 5. Циклопентилнитрометанъ II.	Къ фиг. 5. Циклопентилнитрометанъ + C_2H_5ONa III.	
	$^1/\lambda$		$^1/\lambda$	$^1/\lambda$	
50	3295		3125	2904	
40	3340 — 3850	4080	3190	2945	
30	3415 — 3770	4095	3215	2970	
20	3520 — 3605	4120	3280	3014	
15		4135	3295	3068	
12		4142	3310	3104	
10		4154	3345	3120	
7		4175	3475	3145	
5		4180	3670	3175	
3		4210	3995	3245	3415 — 3550
1		4244	4204		3710

Въ заключеніе считаю своимъ долгомъ высказать самую искреннюю благодарность проф. Н. Я. Демьянову за его въ высшей степени отзывчивое отношеніе къ моей работѣ и предоставленіе мнѣ цѣнныхъ препаратовъ, а также и проф. Н. Д. Зелинскому за предоставленіе мнѣ кварцеваго спектрографа въ центральной химической лабораторіи Министерства Финансовъ въ Петроградѣ, а за разрѣшеніе воспользоваться нѣкоторыми изъ его спектрографическихъ кривыхъ, необходимыхъ мнѣ для сравненій.

Москва.
Петровско-Разумовское.
26 февраля 1815 г.

Изъ лабораторіи органической химіи Московскаго Сельско-хозяйственнаго Института.

Объ уплотненіи β-дикетоновъ съ діаминами.

Н. А. Розанова.

(Предварительное сообщеніе).

Какъ извѣстно изъ многочисленныхъ работъ Л. Кнорра [1]) и его сотрудниковъ по пиразоловымъ производнымъ, при дѣйствіи гидразина на различные β-дикетоны возможно получитъ замкнутыя пятичленныя кольца съ двумя сосѣдними атомами азоты. Такъ, при дѣйствіи ацетилацетона на гидразинъ Г. Розенгартеномъ [2]) былъ полученъ 3,5-диметилпиразинъ, которому приписывается слѣдующее строеніе:

```
CH3\
    \C — NH
     ||   |
     CH   |
     |    |
     C == N
    /
CH3/
```

Такое строеніе можно вывести при предположеніи, что ацетилацетонъ реагировалъ своей энольной формулой.

Извѣстны и другія работы по замыканію кольца при дѣйствіи гидразина, напр., работы E. Sernagiotto и M. Paravagno [3]), которые дѣйствовали гидразиномъ на кислоты двуосновныя—щавелевую и янтарную. Замыканіе кольца можетъ происходить и при дѣйствіи другихъ диаминовъ. J. Thiele und. G. Steimmig [4]) получили семичленный циклъ съ двумя азотами при дѣйствіи *o*-фенилендиамина на ацетилацетонъ и бензоилацетонъ. Этими работами и исчерпывается вопросъ о дѣйствіи смежныхъ диаминовъ на β-дикетоны. Занимаясь изученіемъ спектровъ поглощенія гетероциклическихъ азотистыхъ соединеній (пока изслѣдованы пиразонъ и его производныя), я поставилъ себѣ задачей изслѣдовать самыя

---

[1]) L. Knorr. Lieb. Ann., **279**, 188; **293**, 1; **328**, 62. См. литературу: J. Schmidt, Über die Pyrazolgruppe, Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge von Ahrens. Bd. IV.

[2]) G. Rosengarten, Lieb. Ann., **279**, 237.

[3]) E. Sernagiotto e M. Paravagno. Gaz. Chim. ital., **44** (1), 538 — 542.

[4]) J. Thiele und G. Steimmig, Ber., **40**, 955 *(1907)*.

разнообразныя кольца съ различнымъ положеніемъ въ молекулѣ атомовъ азота. Такъ какъ кромѣ указанныхъ выше семичленныхъ азотистыхъ колецъ неизвѣстно, то я и рѣшилъ попытаться синтезировать ихъ дѣйствіемъ этилендіамина на β-дикетоны. Пока проведены двѣ реакціи: 1) дѣйствіе этилендіамина на ацетилацетонъ и 2) дѣйствіе метилацетилацетона на этилендіаминъ. И въ томъ и другомъ случаѣ получаются хорошія кристаллическія тѣла, хорошо растворимыя въ водѣ, хуже въ спиртѣ и эфирѣ. При дѣйствіи этилендіамина на ацетилацетонъ получается тѣло съ темп. плавл. 112° — 113° и при дѣйствіи того же амина на метилацетилацетонъ — тѣло съ темп. пл. 154° — 155°. И то и другое тѣло получаются въ видѣ красивыхъ большихъ иголъ.

9. Thiele und G. Steimmig предполагаютъ дать своимъ тѣламъ, получающимся при дѣйствіи *o*-фенилендіамина на ацетилацетонъ и бензоилацетонъ, нормальную структуру, какъ это можно себѣ представить съ выдѣленіемъ воды на счетъ водорода аминовыхъ группъ съ кислородами дикетона. Но они высказываются за возможность существованія и таутомерной формы, ссылаясь на то, что соли и свободныя основанія рѣзко разнятся по окраскѣ.

Если предположить, что въ нашемъ случаѣ, какъ и при полученіи пиразоловыхъ производныхъ, ацетилацетонъ реагируетъ какъ энольное соединеніе, то мы должны получить соединенія такого строенія:

$$
\text{I.}\quad
\begin{array}{l}
CH_3 \\
\quad\diagdown \\
\quad C.OH \\
\quad \| \\
\quad CH \\
\quad | \\
\quad CO \\
\quad\diagup \\
CH_3
\end{array}
+
\begin{array}{c}
H_2N \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ H_8N
\end{array}
= 2H_2O +
\begin{array}{l}
CH_3 \\
\quad\diagdown \\
\quad C - NH \\
\quad \| \quad\;\; | \\
\quad CH \quad CH_2 \\
\quad | \quad\;\;\; | \\
\quad | \quad\;\;\; CH_2 \\
\quad | \quad\;\;\; | \\
\quad C = N \\
\quad\diagup \\
CH_3
\end{array}
$$

Темп. пл. 112° — 113°.

$$
\text{II.}\quad
\begin{array}{l}
\quad\; CH_3 \\
\qquad\diagdown \\
\qquad C.OH \\
\qquad \| \\
CH_3C \\
\qquad | \\
\qquad CO \\
\qquad\diagup \\
\quad\; CH_3
\end{array}
+
\begin{array}{c}
H_2N \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ H_2N
\end{array}
=
\begin{array}{l}
\quad\; CH_3 \\
\qquad\diagdown \\
\qquad C - NH \\
\qquad \| \quad\;\; | \\
CH_3C \quad\;\; CH_2 \\
\qquad | \quad\;\;\; | \\
\qquad | \quad\;\;\; CH_2 \\
\qquad | \quad\;\;\; | \\
\qquad C = N \\
\qquad\diagup \\
\quad\; CH_3
\end{array}
+ H_2O
$$

Темп. пл. 154° — 155°.

Подробно пока соединенiя эти не изслѣдованы, и говорить съ точностью объ ихъ структурѣ нельзя; произведены только ихъ анализы, которые говорятъ вполнѣ за формулы вышеуказаннаго состава.

Анализъ I.

0,1124 гр. вещ. дали 22,8 куб. сант. N_2 при 20° и 744 мм.
0,1545 гр. „ „ 0,3850 гр. CO_2 и 0,1340 гр. H_2O.

Для $C_7H_{12}N_2$ разсчитано: N_2 = 22,57%; C = 67,68%; H_2 = 9,75%.
Найдено: „ = 22,70%; „ = 67,94%; „ = 9,70%.

Анализъ II.

1. 0,1432 гр. вещ. дали 24,8 куб. сант. N_2 при 16° и 750 мм.
2. 0,1058 гр. „ „ 18,7 „ „ „ „ 18° и 745 мм.

Для $C_8H_{14}N_2$ разсчитано: N_2 = 20,29%.
Найдено: 1. N_2 = 19,91%; 2. N_2 = 20,04.

Въ ближайшемъ будущемъ это изслѣдованiе будетъ продолжено и распространено на цѣлый рядъ дикетоновъ и диаминовъ.

Москва.
Петровско-Разумовское.
26 февраля 1915 г.

Къ вопросу объ опредѣленiи алюминiя объемнымъ методомъ.

И. П. Осипова.

Кому приходилось довольно часто количественно опредѣлять алюминiй, тотъ хорошо знаетъ, насколько утомителенъ этотъ анализъ, особенно если водная окись алюминiя приметъ желатинный видъ.

Но это еще не все. По опытамъ моимъ и лаборанта С. С. Аксенова, произведеннымъ лѣтъ 20 тому назадъ, вполнѣ сравнимые результаты получаются при осажденiи водной окиси алюминiя въ платиновыхъ сосудахъ; при пользованiи фарфоровыми чашками лучшаго сорта уже замѣчается колебанiе результатовъ, увеличивающееся при замѣкѣ фарфора стекломъ.

Въ 1900 г. Стокъ [1]) опубликовалъ новый методъ вѣсоваго опредѣленiя алюминiя, основанный на реакцiи, выражаемой уравненiемъ:

$$Al_2(SO_4)_3 + 5KJ + KJO_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3 + 3K_2SO_4 + 6J.$$

---

[1]) Alfred Stock, „Sur un nouveau procédé de dosage de l'aluminium", C. R. 130, 175.

При этомъ водная окись алюминія получается въ видѣ осадка, хорошо промываемаго.

Около трехъ лѣтъ тому назадъ я обратилъ вниманіе на это уравненіе и рѣшилъ использовать выдѣляющійся при реакціи іодъ въ цѣляхъ объемнаго опредѣленія алюминія. Опыты въ этомъ направленіи взяла на себя произвести слушательница Высш. жен. курсовъ въ Харьковѣ Т. В. Ковшарова. Проработала она въ этомъ направленіи съ октября 1912 г. по май 1913 г. Результаты, полученные ею, были вкратцѣ доложены [1]) XIII-му съѣзду естеств. и врачей въ Тифлисѣ на засѣданіи 19-го іюня 1913 г. Позже—весною истекшаго 1914 г. — болѣе полно работа доложена была нашему Обществу физико-химическихъ наукъ.

Изъ приведенныхъ выше датъ явствуетъ, что работа Ковшаровой была сдѣлана позже изслѣдованія Муди [2]), но раньше наблюденій В. Н. Иванова [3]) изъ (лабораторіи Тентелевскаго завода).

Какъ легко, впрочемъ, каждый убѣдится, пріемъ, примѣненный Ковшаровой, существенно отличенъ отъ способа Муди.

По Муди для полученія надежныхъ результатовъ слѣдуетъ выдѣляющійся при реакціи Стока іодъ отгонять въ струѣ водяного пара или въ токѣ водорода и, улавливая іодъ растворомъ іодистаго калія, титровать сѣрноватистокислымъ натріемъ какъ этотъ растворъ, такъ и оставшійся въ колбѣ, такъ какъ послѣдній удерживаетъ нѣкоторые слѣды іода.

Что же касается наблюденій В. Н. Иванова, то указываемый имъ пріемъ напоминаетъ пріемъ Ковшаровой, но лишь въ общихъ чертахъ, какъ и Ковшарова, Ивановъ къ раствору алюминіевой соли прибавляетъ іодной смѣси, затѣмъ раствора сѣрноватистонатріевой соли и оттитровываетъ избытокъ этой послѣдней соли растворомъ іода. При этомъ рекомендуется даже 5-ти минутное кипяченіе реагирующей смѣси.

Муди довольно подробно изучилъ условія выдѣленія іода, главнымъ образомъ со стороны вліянія природы алюминіевой соли. Но, такъ сказать, громоздкость его пріема мало поощряетъ

---

[1]) Дневникъ съѣзда, вып. № 9, стр. 260 — 261 и № 10, стр. 308 — 309.

[2]) S. E. Moody, „Iodometrische Bestimmung von Aluminium in Aluminiumchlorid u. Aluminiumsulfat“. Zeit. anorg. Chem., **46** [*1905*, 10 Juli] 423 — 427.

[3]) В. Н. Ивановъ, „Новый способъ опредѣленія тіосульфата и т. д.“. Ж. Р. Х. О., **46** *(1914)*, вып. 3, 426 — 427.

къ широкому пользованію имъ. Съ другой стороны В. Н. Ивановъ привелъ только 4 опредѣленія — число наблюденій, на которомъ нельзя твердо базироваться, особенно принявъ во вниманіе сложный составъ реагирующей смѣси, весьма чувствительной къ вліянію различныхъ факторовъ, какъ на это указываютъ наблюденія Ковшаровой. Послѣднія считать окончательными нельзя; но, какъ кажется, они проливаютъ свѣтъ на тѣ условія, при которыхъ можетъ быть осуществлено объемное опредѣленіе алюминія.

Ковшарова примѣнила при своихъ опытахъ растворы въ той крѣпости, какая была указана Стокомъ. Этимъ имѣлось въ виду провести реакцію возможно быстро уже при обыкновенной температурѣ и употребить нагрѣваніе только для завершенія основной реакціи. Примѣненіе болѣе слабыхъ растворовъ, растягивая реакцію, тѣмъ самымъ улучшало бы условія возникновенія побочныхъ или сопряженныхъ реакцій. Въ опытахъ Иванова растворъ алюминіевой соли содержалъ 0,01 гр. Al_2O_3 въ 57 (ок.) куб. сант. смѣси, тогда какъ въ опытахъ Ковшаровой то же количество Al_2O_3 обыкновенно приходилось на 25 (ок.) куб. сант. реагирующей смѣси. Лишь въ опытахъ 1 — 13 и 38 — 39 объемъ реагирующей смѣси на 0,01 гр. Al_2O_3 былъ соотвѣтственно ок. 13 и ок. 43 куб. сант.

Не безъинтересно, можетъ быть, сравнить результаты опредѣленій алюминія по Стоку — вѣсовымъ — способомъ съ опредѣленіями объемнымъ методомъ по Муди, Ковшаровой и Иванову. При этомъ, — означаетъ недохватку, а + — излишекъ противъ взятаго количества. Анализы относятся къ алюминіевокаліевымъ квасцамъ.

Стокъ.	Муди.	Ковшарова (перв. оп.).	Ивановъ.
— 0,0001	— 0,0004	— 0,0004	— 0,0015
4	5	2	15
5	5	2	4
+ 0,0006	3	+ 0,0002	4
3	6	2	
6	5	—	
4	6	—	
— 0,0004	—	—	

Въ другихъ опытахъ Ковшаровой [1]), а именно 21—24 и 30—44, а также 51 — 52 чаще всего наблюдается отъ 0,0001 до 0,0004 и какъ исключеніе — 0,0006 и + 0,0002.

Харьковъ.
30 января 1915 г.

---

[1]) Перечисляемые опыты на таблицахъ заключены въ двойную рамку.

Опытъ примѣненія реакціи Стока къ объемному опредѣленію алюминія.

Слуш-цы высш. жен. курс. въ Харьковѣ Т. В. Ковшаровой.

Какъ извѣстно, соли алюминія въ водныхъ растворахъ, въ зависимости отъ условій, въ большей или меньшей степени гидролизированы. При этомъ двойныя соли, напр., квасцы, гидролизируются меньше. Свои опыты, предпринятые по предложенію проф. И. П. Осипова, я начала съ пользованія квасцами—обыкновенными, алюминіево-каліевыми, $Al_2(SO_4)_3 . K_2SO_4 . 24H_2O$, такъ какъ уже самъ Стокъ [1]) указывалъ, какъ на одно изъ условій благопріятнаго протеканія его реакціи, на нейтральность раствора; тоже подтверждаетъ и Муди [2]).

Препаратъ Кальбаума тщательно перекристаллизовывался и затѣмъ изслѣдовался на чистоту обыкновеннымъ методомъ—осажденіемъ водной окиси алюминія амміакомъ.

Образецъ, давшій при такомъ испытаніи удовлетворительные результаты, анализировался по способу Стока, т. е. осаждая водную окись алюминія дѣйствіемъ іодной смѣси, согласно указаніямъ Стока. Въ случаѣ квасцовъ уравненіе реакціи таково:

$$Al_2(SO_4)_3.K_2SO_4+5KJ+KJO_3+3H_2O=2Al(OH)_3+4K_2SO_4+6J.$$

Въ трехъ параллельныхъ опытахъ были получены числа:

				Теорія:
Al_2O_3	10,82%	10,82%	10,83%	10,76%.

Послѣ этого было приступлено къ выполненію предложенной задачи. Растворы, примѣнявшіеся съ этою цѣлью, были слѣдующіе:

1) растворъ квасцовъ мѣнявшейся концентраціи (большею частью 2%);

2) 25% растворъ KJ,

3) 6% растворъ KJO,

4) 1% растворъ соды,

5) $^1/_{10}$ N растворъ сѣрноватистокислаго натрія,

и 6) равнообъемный послѣднему растворъ іода въ іодистомъ каліѣ. Въ дальнѣйшемъ я поступала такъ: къ опредѣленному

---

[1]) Stock, C. R., **130** (*1900*), 175—178.

[2]) Moody, Zeit. anorg. Chem., **46** (*1905*), 423—427.

объему раствора квасцовъ, помѣщенному въ колбу, приливался нѣкоторый объемъ іодной смѣси, составленной изъ объема KJ на объемъ KJO_3, и тотчасъ растворъ сѣрноватистокислаго натрія. Послѣ этого колба переносилась на нагрѣтую до кипѣнія водяную баню, такъ какъ опыты показали, что нагрѣваніе на голомъ огнѣ, вызывая мѣстныя перегрѣванія, вредитъ правильному теченію реакціи.

Результаты первой серіи опытовъ, при которой измѣнялись и относительное количество іодной смѣси и время нагрѣванія, оказались весьма удовлетворительными (см. табл. на слѣд. стр.).

Не смотря на столь благопріятные результаты первыхъ опытовъ несомнѣннымъ представлялось вліяніе разнообразныхъ факторовъ на теченіе этой во всякомъ случаѣ сложной реакціи.

И дѣйствительно, при первыхъ же опытахъ выяснить вліяніе относительнаго количества сѣрноватистонатріевой соли обнаружились колебанія чиселъ (см. табл. на стр. 619).

Когда было наблюдено такое вліяніе относительнаго количества сѣрноватистонатріевой соли, представилось интереснымъ выяснить, въ какой мѣрѣ сказывается на теченіе реакціи измѣненіе отношенія между солью и іодною смѣсью. Съ этою цѣлью въ рядѣ опытовъ общій объемъ реагирующей смѣси былъ постояннымъ (50 куб. сант.), а измѣнялось указанное отношеніе (см. табл. на стр. 620).

Какъ уже выше указывалось, весьма существеннымъ условіемъ для нормальнаго протеканія реакціи является возможная нейтральность раствора. Въ виду этого былъ поставленъ рядъ опытовъ для опредѣленія, такъ сказать „вреднаго“ вліянія щелочности раствора (см. стр. 621). При этомъ попутно было замѣчено нѣкоторое вліяніе раствореннаго въ водѣ CO_2. Это обусловило постановку опытовъ серій 7-ой и 8-ой (см. стр. 622).

Наконецъ, представляло интересъ установить, если бы это оказалось возможнымъ, время необходимое и достаточное для нормальнаго протеканія реакціи. Съ этою цѣлью была поставлена 9-я серія опытовъ (стр. 623). Изъ таблицы усматривается, что нагрѣваніе въ теченіе $1/2$ часа уже вліяетъ вредно.

1-ая серія.

Предварительные опыты.

№№ опытовъ.	Вѣсовое содержан. квасцовъ.	Объемъ раств. квасцовъ.	Объемъ прибавлен. воды.	Объемъ прибавл. іодной смѣси.	Объемъ прибавл. раств. $Na_2S_2O_3$.	Время нагрѣванія.	Обратное титрованіе іодомъ.	Потребленный объемъ $Na_2S_2O_3$.	Найденный вѣсъ Al_2O_3.	Вычисленный вѣсъ Al_2O_3.	Найдено въ %.	Вычислено въ %.
1	0,5 гр.	25 к. с.	—	Произвольный [1]), измѣнялся.	40 к. с.	До появленія соломен. оттѣнка.	8,1 к. с.	31,9 к. с.	0,05340	0,0538	10,68	10,76
2	»	»	—		»		8 »	32 »	0,05255	»	10,71	»
3	»	»	—		»		8 »	32 »	0,05355	»	10,71	»
4	»	»	—		»		7,75 »	32,25 »	0,05400	»	10,80	»
5	»	»	—		»		7,50 »	32,50 »	0,05440	»	10,88	»

[1]) Понимать это нужно въ томъ смыслѣ, что количества прибавлявшейся іодной смѣси измѣнялись въ сторону избытка ея въ нѣкоторыхъ предѣлахъ—произвольныхъ.

2-я и 3-я серіи.

Вліяніе количества $Na_2S_2O_3$.

№№ опытовъ.	Вѣсов. содержаніе квасцовъ.	Объемъ взятаго раствора квасцовъ.	Объемъ прибавленной воды.	Объемъ прибавленной іодной смѣси.	Объемъ прибавлен. раствора $Na_2S_2O_3$.	Время нагрѣванія.	Обратное титрованіе іодомъ.	Потребленн. объемъ раствора $Na_2S_2O_3$.	Найденный вѣсъ Al_2O_3.	Вычисленный вѣсъ Al_2O_3.	Найдено въ %.	Вычислено въ %.
6	0,5 гр.	25 к. с.	—	Произвольный [1]), мѣнявшійся.	35 к. с.	До появленія соломеннаго оттѣнка.	5,2 к. с.	29,8 к. с.	0,05018	0,0538	10,06	10,71
7	»	»	—		»		5,6 »	29,4 »	0,04950	»	9,90	»
8	0,3 »	15 »	—		22 »		4,3 »	17,7 »	0,02980	0,03228	9,93	»
9	»	»	—		21 »		3,2 »	17,8 »	0,02997	»	9,99	»
10	»	»	—		»		3,15 »	17,85 »	0,03006	»	10,02	»
11	»	»	—		»		3,6 »	18,0 »	0,03031	»	10,10	»
12	»	»	—		»		3,22 »	17,88 »	0,03012	»	10,04	»
13	»	»	—		22 »		4,10 »	17,90 »	0,03014	»	10,05	»

[1]) Понимать это нужно такъ-же, какъ въ первой таблицѣ.

4-я серія.
При одинаковой концентраціи.

№№ опытовъ.	Вѣсов. содержаніе квасцовъ.	Объемъ взятаго раствора квасцовъ.	Объемъ прибавленной воды.	Объемъ прибавленной іодной смѣси.	Объемъ прибавленн. раствора $Na_2S_2O_3$.	Время нагрѣванія.	Обратное титрованіе іодомъ.	Потребленн. объемъ раствора $Na_2S_2O_3$.	Найденный вѣсъ Al_2O_3 въ грамм.	Вычисленный вѣсъ Al_2O_3.	Найдено въ %.	Вычислено въ %.	Прибавл. 1% раств. соды.
18	0,2 гр.	10 к. с.	23 к. с.	2 к. с.	15 к. с.	До 30 минутъ	2,6 к. с.	12,4 к. с.	0,02073	0,02152	10,37	—	—
19	»	»	»	»	»		2,55 »	12,45 »	0,02082	»	10,41	—	—
20	»	»	21 »	4 »	»		2,6 »	12,4 »	0,02073	»	10,37	—	—
21	»	»	16 »	»	20 »		7,35 »	12,75 »	0,02132	»	10,66	—	—
22	»	»	»	»	»		7,23 »	12,77 »	0,02135	»	10,67	—	—
23	»	»	15 »	5 »	»		7,20 »	12,86 »	0,02140	»	10,70	—	—
24	»	»	14 »	6 »	»		7,0 »	13,0 »	0,02174	»	10,87	—	—
25	»	»	»	»	»		7,0 »	13,0 »	0,02174	»	10,87	—	—
26	»	»	»	»	»		6,85 »	13,15 »	0,02199	»	10,99	—	—
27	»	»	10 »	5 »	25 »		11,73 »	13,27 »	0,02219	»	11,69	—	—
28	»	»	»	»	»		11,65 »	13,35 »	0,02232	»	11,16	—	—
29	»	»	»	»	»		11,10 »	13,90 »	0,02324	»	11,62	—	—

5-я серія.

Вліяніе прибавленной щелочи.

№№ опытовъ.	Вѣсовое содержаніе квасцовъ.	Объемъ взятаго раствора квасцовъ.	Объемъ прибавленной воды.	Объемъ прибавленной іодной смѣси.	Объемъ прибавл. раствора $Na_2S_2O_3$.	Время нагрѣванія.	Обратное титрованіе іодомъ.	Потребленн объемъ раствора $Na_2S_2O_3$.	Найденный вѣсъ Al_2O_3 въ грамм.	Вычисленный вѣсъ Al_2O_3.	Найдено въ %.	Вычислено въ %.	Прибавлено 1% раствора соды.
30	0,2 гр.	10 к. с.	14 к. с.	6 к. с.	20 к. с.	До 30 минутъ.	7,20 к. с.	12,80 к. с.	0,02140	0,02151	10,70	10,76	1 капля
31	»	»	»	»	»		7,35 »	12,65 »	0,02115	»	10,58	»	»
32	»	»	»	»	»		7,10 »	12,90 »	0,02157	»	10,78	»	»
33	»	»	»	»	»		7,11 »	12,89 »	0,02157	»	10,78	»	»
34	»	»	»	»	»		7,10 »	12,90 »	0,02157	»	10,78	»	»
35	»	»	»	»	»		7,22 »	12,78 »	0,02137	»	10,68	»	»
36	»	»	»	»	»		7,40 »	12,60 »	0,02167	»	10,83	»	3 »
37	»	»	»	»	»		7,25 »	12,75 »	0,02132	»	10,66	»	»

6-я серія.

Тоже — при большемъ разбавленіи.

№№ опытовъ.	Вѣсовое содержаніе квасцовъ.	Объемъ взятаго раствора квасцовъ.	Объемъ прибавленной воды.	Объемъ прибавленной іодной смѣси.	Объемъ прибавл. раствора $Na_2S_2O_3$.	Время нагрѣванія.	Обратное титрованіе іодомъ.	Потребленн объемъ раствора $Na_2S_2O_3$.	Найденный вѣсъ Al_2O_3 въ грамм.	Вычисленный вѣсъ Al_2O_3.	Найдено въ %.	Вычислено въ %.	Прибавлено 1% раствора соды.
38	0,2 гр.	10 к. с.	50 к. с.	6 к. с.	20 к. с.	До 30 м.	7,36 к. с.	12,65 к. с.	0,02115	0,02151	10,58	10,36	1 капля
39	»	»	»	»	»		»	»	»	»	»	»	»

7-я и 8-я серія.

Тоже,—но прибавляемая вода предварительно прокипячена.

№№ опытовъ.	Вѣсовое содержаніе квасцовъ.	Объемъ взятаго раствора квасцовъ.	Объемъ прибавленной воды.	Объемъ прибавленной іодной смѣси.	Объемъ прибавленн. раствора $Na_2S_2O_3$.	Время нагрѣванія.	Обратное титрованіе іодомъ.	Потребленн. объемъ раствора $Na_2S_2O_3$.	Найденный вѣсъ Al_2O_3 въ грамм.	Вычисленный вѣсъ Al_2O_3.	Найдено въ %.	Вычислено въ %.	Прибавлено 1% раствора соды.
40	0,4 гр.	20 к с.	40 к. с.	12 к. с.	30 к. с.	До 30 минутъ.	4,50 к. с.	25,5 к. с.	0,04264	0,04304	10,66	10,76	1 капля
41	»	»	»	»	»		4,65 »	25,35 »	0,04238	»	10,59	»	»
42	»	»	»	»	»		4,35 »	25,65 »	0,04289	»	10,72	»	»
43	»	»	»	»	»		4,60 »	25,40 »	0,04247	»	10,62	»	2 капли
44	»	»	»	»	»		5,0 »	25,0 »	0,04180	»	10,45	»	»
45	»	»	»	»	»		5,0 »	25,0 »	0,04180	»	10,45	»	»
46	»	»	»	»	»		6,3 »	23,7 »	0,03963	»	9,91	»	5 кап.
47	»	»	»	»	»		6,73 »	23,27 »	0,03890	»	9,72	»	10 »
48	»	»	»	»	»		6,90 »	23,10 »	0,03862	»	9,65	»	10 »
49	»	»	»	»	»		8,05 »	21,95 »	0,03610	»	9,62	»	20 »
50	»	»	»	»	»		8,05 »	21,95 »	0,03610	»	9,02	»	20 »

9-ая серія.

Вліяніе времени нагрѣванія.

№№ опытовъ.	Вѣсовое содержаніе квасцовъ.	Объемъ взятаго раствор. квасцовъ.	Объемъ прибавл. воды.	Объемъ прибавл. іодной смѣси.	Объемъ прибавл. раствора $Na_2S_2O_3$.	Время нагрѣванія.	Обратное титрованіе іодомъ.	Потреблен. объемъ раствора $Na_2S_2O_3$.	Найденный вѣсъ Al_2O_3.	Вычисленный вѣсъ Al_2O_3.	Найдено въ %.	Вычислено въ %.	Прибавлено 1% раствора соды.
51	0,4 гр	20 к. с.	40 к. с.	10 к. с.	30 к. с.	15′	5,6 к. с.	24,4 к. с.	0,04284	0,04304	10,71	10,76	1 капля
52	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
53	»	»	»	»	»	30′	5,05 »	24,95 »	0,04384	»	10,96	»	»
54	»	»	»	»	»	»	5,0 »	25,0 »	»	»	10,98	»	»
55	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	10,98	»	»
56	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	10,98	»	»
57	»	»	»	»	»	»	4,95 »	25,05 »	»	»	11,0	»	»
58	»	»	»	»	»	»	4,90 »	25,10 »	»	»	11,01	»	»
59	»	»	»	»	»	45′	4,50 »	25,50 »	»	»	11,2	»	»
60	»	»	»	»	»	»	4,30 »	25,70 »	»	»	11,28	»	»
61	»	»	»	»	»	66′	2,30 »	27,70 »	»	»	12,16	»	»
62	»	»	»	»	»	60′	2,35 »	27,65 »	»	»	12,14	»	»

Изъ сопоставленія всѣхъ полученныхъ мною результатовъ, какъ кажется, замѣчаются слѣдующія наиболѣе благопріятныя условія выполненія объемнаго опредѣленія:

1) небольшой избытокъ сѣрноватистонатріевой соли противъ вычисленнаго (опыты 21 — 25 и 40 — 44).

2) возможная нейтральность раствора — смѣси (опыты 30 — 35 и 38 — 44).

3) недолгое нагрѣваніе раствора послѣ введенія всѣхъ ингредіентовъ — въ теченіе 20 — 30 минутъ максимумъ (опыты 21 — 25, 30 — 44 и 51 — 52).

Къ большому сожалѣнію, проработавъ съ октября 1912 г. по май 1913 г., я должна была оставить эту работу незаконченною.

Къ кинетикѣ химическихъ реакцій.

Статья 11.

Е. И. Орлова.

Въ 8-й статьѣ по кинетикѣ химическихъ реакцій [1]), написанной по поводу опытовъ Гольдшмидта и Тизена, а также В. Кистяковскаго, я, на основаніи подсчета полученныхъ ими данныхъ, доказалъ, что реакція эфирообразованія изъ органической одноосновной кислоты и спирта въ присутствіи катализатора (HCl, пикриновой кислоты и т. д.), а для муравьиной кислоты въ присутствіи одной воды,—протекаетъ во времени по дифференціальному уравненію:

$$\frac{dx}{dt} = k(A - x) - k_1 x \quad \text{. . . . .} \quad (1);$$

послѣднее уравненіе для удобства вычисленій константъ k и k_1 лучше всего привести къ виду

$$\frac{dx}{dt} = k(A - mx) \quad \text{. . . . .} \quad (2),$$

причемъ въ томъ случаѣ, когда дифференціальное уравненіе имѣетъ видъ (1), величина m должна быть > 1.

Въ 1913 году появились двѣ статьи А. Кайлана [2]): Ueber die Veresterung zweibasischer Säuren durch alkoholische Salzsäure. Кай-

---

[1]) Ж. Р. Х. О., **45**, 706.

[2]) Zeit. phys. Chem., **85** (*1913*).

ланомъ былъ поставленъ цѣлый рядъ опытовъ надъ эфирообразованіемъ кислотъ: янтарной, глутаровой, малоновой, винной, щавелевой яблочной и др. какъ въ безводномъ этиловомъ спиртѣ, такъ и въ смѣси послѣдняго съ водою. Катализаторомъ служилъ HCl. Просматривая приведенныя Кайланомъ величины константъ скорости реакцій эфирообразованія, вычисленныя имъ по формулѣ:

$$0{,}4343k = \frac{1}{t} lg \frac{A}{A - mx},$$

въ предположеніи, что реакція слѣдуетъ закону реакцій 1 порядка:

$$\frac{dx}{dt} = k(A - x),$$

я усмотрѣлъ, что полученныя имъ величины k для каждаго опыта представляютъ рядъ убывающихъ чиселъ, а потому, на основаніи взглядовъ, развиваемыхъ мною въ прежнихъ своихъ статьяхъ, я былъ въ правѣ примѣнить къ вычисленію формулу

$$0{,}4343mk = \frac{1}{t} lg \frac{A}{A - mx},$$

соотвѣтствующую общему дифференціальному уравненію

$$\frac{dx}{dt} = k(A - mx) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

Такимъ образомъ, какъ всякая реакція эфирообразованія, образованіе эфира изъ спирта и двухосновной органической кислоты, подъ вліяніемъ катализатора, есть реакція 1-го порядка, временно замедляемая вслѣдствіе выдѣленія воды, связывающей нѣкоторую часть водородныхъ іоновъ катализатора въ гидратъ

$$\begin{matrix} H & & H^{\cdot} \\ & \rangle O \langle & \\ H & & H^{\cdot} \end{matrix},$$

и тѣмъ самымъ какъ бы уменьшающей временно концентрацію катализатора, вслѣдствіе чего реакція, хотя и доходитъ почти до конца, но самый процессъ растягивается на болѣе продолжительное время. Всѣ разсужденія относительно дѣйствія воды на процессъ эфирообразованія, приведены мною въ 8 статьѣ, а также формулы для вычисленія константъ изъ этихъ опытовъ, имѣютъ значеніе и здѣсь. Если реакція протекаетъ въ спиртоводномъ растворѣ, то приходится учитывать вліяніе введенной въ смѣсь воды на константу скорости; повторю въ краткихъ словахъ все то, что было сказано объ этомъ въ 8 статьѣ.

Пусть образованіе эфира изъ органической кислоты и спирта протекаетъ въ присутствіи введенной въ ихъ смѣсь заранѣе воды въ количествѣ A_1; въ этомъ случаѣ примѣнимо дифференціальное уравненіе:

$$\frac{dx}{dt} = k(A - x) + k_1 (A_1 + x) \quad \ldots \ldots \quad (3)$$

Полагая $k - k_1 = mk$ (а) и $QA = A + A_1 (1 - m)$ (б), мы можемъ привести уравненіе (3) сначала къ виду

$$\frac{dx}{dt} = k \left\{ A + A_1 (1 - m) - mx \right\} \quad \ldots \ldots \quad (4)$$

а потомъ къ виду

$$\frac{dx}{dt} = k(QA - mx) \quad \ldots \ldots \quad (5)$$

Константа mk для послѣдняго у-нія вычисляется изъ формулы

$$mk = \frac{1}{t} lg \frac{A}{A - \frac{mx}{Q}} \quad \ldots \ldots \quad (6)$$

Но съ другой стороны правая часть уравненія (6) представляетъ константу $\frac{mk'}{Q}$ къ дифференціальному уравненію

$$\frac{dx}{dt} = k' \left(A - \frac{mx}{Q} \right)$$

и, какъ интегралъ послѣдняго, $\frac{mk'}{Q}$ можетъ быть представленъ такъ:

$$\frac{m}{Q} k' = \frac{1}{t} lg \frac{A}{A - \frac{mx}{Q}} \quad \ldots \ldots \quad (7)$$

Но такъ какъ правыя части уравненій (6) и (7) равны, то равна также и лѣвая ихъ часть, т. е.

$$mk = \frac{m}{Q} k' \quad \text{или} \quad k = \frac{k'}{Q} \quad \ldots \ldots \quad (8)$$

Прежде всего изъ уравненія (7), подставивъ числовыя величины A и x и подобравъ $\frac{m}{Q}$, мы вычислимъ константу $\frac{m}{Q}k'$. Раздѣливъ найденную величину $\frac{m}{Q}k'$ на подобранное число $\frac{m}{Q}$ получимъ k'. Для того, чтобы отъ k' перейти къ k, надо величину k' раздѣлить на Q, которая (величина) вычисляется изъ уравненія (б):

$$QA = A + A_1 (1 - m).$$

Дальше мною приводится подсчетъ константъ скоростей для опытовъ съ янтарной, глутаровой, винной и щавелевой кк. Что же касается до яблочной кислоты, то оказывается, что образованіе эфира изъ яблочной кислоты и спирта въ присутствіи HCl гораздо сложнѣе, чѣмъ образованіе эфировъ вышеупомянутыхъ двухосновныхъ кислотъ, такъ что разъясненію кинетики образованія яблочнаго эфира придется удѣлить особое вниманіе.

Таблица моихъ подсчетовъ къ опытамъ Кайлана.

(См. табл. на слѣд. стр.).

Величины $\frac{m}{Q}$ (VII), k къ форм. (6), k' къ форм. (7) и Q — относятся къ тѣмъ опытамъ, которые производились въ спиртоводной средѣ.

Перехожу теперь къ случаю образованія эфира изъ яблочной кислоты и спирта.

Примѣняя въ этомъ случаѣ для вычисленія константъ скорости образованія эфира какъ формулу

$$0{,}4343k = \frac{1}{t}\, lg \frac{A}{A-x},$$

такъ и формулу, принятую мною для одноосновныхъ и двухосновныхъ кислотъ:

$$0{,}4343mk = \frac{1}{t}\, lg \frac{A}{A-mx'}$$

ни Кайлану, ни мнѣ не удалось получить постоянства величинъ k или mk (хотя бы приблизительно) для разныхъ временъ каждаго по отдѣльности опыта. Примѣръ вычисленія величинъ k и mk для опыта къ таблицѣ 60.

$A = 0{,}0986$; $C = 0{,}6608$; $a = 5{,}68$; $c = 38{,}05$; $H_2O = 0{,}002$ мол.

t	$a-x$	$0{,}4343k = \frac{1}{t}\, lg \frac{a}{a-x}$	$0{,}4343mk = \frac{1}{t}\, lg \frac{a}{a-mx}$	
0,048	4,39	2,33	2,86	$m = 1{,}2$
0,142	2,70	2,27	3,03	
0,228	2,21	1,80	2,50	
0,315	1,83	1,56	2,31	
0,410	1,48	1,42	2,31	
0,577	1,24	1,15	2,09	

При другой величинѣ m также не получается постоянства mk. Такимъ образомъ, приходится отказаться отъ предположенія, что реакція эфирообразованія яблочной кислоты протекаетъ подобно эфирообразованію другихъ органическихъ кислотъ.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.
№ таблицы Каплана.	Названіе органической кислоты.	A — концентрація органическаго k.	C — концентрація HCl.	a — органическ. к. въ куб. сант. титрирной щелочи.	c — HCl въ куб. сант. титрирной щелочи.	H_2O — концентрація воды.	m/Q (къ фор. 7).	m къ интергралу для дифф. у-нія 2 и по формулѣ m/Q=.	$mk=\frac{1}{t}\lg\frac{A}{A-m/x}$	k — константа къ формулѣ (6) и дифф. у (2).	k' — константа къ формулѣ (7).	Q къ уравненію (6).
4	Янтарная.	0,1009	0,1685	5,81	9,70	0	—	1,1	1,036	0,940	—	—
5	»	0,0955	0,3329	6,28	21,91	0	—	1,05	1,67	1,59	—	—
6	»	0,0956	0,6737	6,29	44,33	0	—	1	2,80	2,80	—	—
7	»	0,0956	0,00974	6,29	0,64	0	—	1,5	0,1157	0,077	—	—
8	»	0,1044	0,1447	6,86	9,52	0	—	1,1	0,872	0,793	—	—
11	»	0,0956	0,1666	6,29	10,96	0,682	1,1	1,1Q	—	0,180	0,166	0,919
12	»	0,0956	0,3329	6,29	21,91	0,682	1,07	1,07Q	—	0,43	0,407	0,94
13	»	0,0951	0,6707	6,26	44,13	0,679	1,03	1,03Q	—	1,33	1,26	0,94
14	»	0,0999	0,666	6,58	43,82	1,376	1,15	1,15Q	—	0,653	0,573	0,877
15	»	0,1002	0,3302	6,59	21,72	1,378	1,17	1,17Q	—	0,225	0,195	0,863
16	»	0,1002	0,1652	6,59	10,87	1,378	1,2	1,2Q	—	0,0908	0,0764	0,842
18	Глутаровая.	0,0848	0,1237	5,58	8,14	0	—	1,1Q	1,12	1,018	—	—

19	»	0,0848	0,2474	5,58	16,28	0	—	1,02	1,552	1,52	—	—
21	Малоновая.	0,0986	0,6677	6,49	43,93	0	—	1,1	1,92	1,745	—	—
22	»	0,0986	0,3305	6,49	21,74	0	—	1,12	1,11	0,991	—	—
23	»	0,0981	0,1644	6,46	10,82	0	—	1,15	0,664	0,577	—	—
29	»	0,0984	0,6674	6,48	43,91	0,682	1,15	1,15Q	—	0,825	0,730	0,884
30	»	0,0984	0,3302	6,48	21,72	0,682	1,2	1,2Q	—	0,312	0,266	0,851
31	»	0,0985	0,1652	6,48	10,88	0,683	1,21	1,21Q	—	0,114	0,1082	0,945
34	»	0,1014	0,6634	6,67	43,65	1,373	1,2	1,2Q	—	0,404	9,3405	0,842
35	»	0,1015	0,3388	6,68	21,64	1,378	1,23	1,23Q	—	0,133	0,11	0,823
37	»	0,1015	0,1645	6,68	10,82	1,378	1,25	1,25Q	—	0,055	0,0452	0,811
39	Винная.	0,0992	0,1664	6,54	10,97	—	—	1,25	0,355	0,284	—	—
40	»	0,0991	0,2882	6,52	18,96	—	—	1,1	0,459	0,417	—	—
41	»	0,0991	0,5824	6,52	38,32	—	—	1,11	0,752	0,677	—	—
48	»	0,0989	0,1659	6,52	10,94	0,679	1,15	1,15Q	—	0,056	0,0452	0,884
49	»	0,0986	0,3308	6,50	21,81	0,679	1,15	1,15Q	—	0,129	0,1145	0,884
50	»	0,0989	0,6698	6,52	44,18	0,679	1,16	1,16Q	—	0,337	0,331	0,877
76	Щавелевая.	0,0958	0,6614	5,76	39,75	0	—	1,07	3,31	3,1	—	—
77	»	0,0969	0,3279	5,83	18,70	0	—	1,18	3,12	2,63	—	—
78	»	0,0977	0,1640	5,87	9,85	0	—	1,2	1,73	1,44	—	—
83	»	0,0834	0,1638	5,01	9,84	0,696	1,45	1,45Q	—	0,344	0.244	0,709
84	»	0,0832	0,3278	5,00	19,70	0,696	1,41	1,41Q	—	0,84	0,614	0,731
85	»	0,0825	0,6606	4,96	39,70	0,696	1,22	1,22Q	—	1,53	1,283	0,835

В. Мюллеръ [1]), изучая скорость распаденія бромоянтарной кислоты на фумаровую кислоту и бромоводородъ, доказалъ, что количество прореагировавшей бромоянтарной кислоты прямо пропорціонально остающейся концентраціи кислоты и обратно пропорціонально количеству бромоводорода, что можно выразить слѣдующимъ кинетическимъ уравненіемъ скорости реакціи, принятымъ Мюллеромъ:

$$\frac{dx}{dt} = k\frac{A-x}{\frac{x}{2}};$$

въ случаѣ присутствія заранѣе введеннаго въ растворъ HBr въ количествѣ C, дифференціальное уравненіе принимаетъ видъ:

$$\frac{dx}{dt} = k\frac{A-x}{C+\frac{x}{2}}.$$

Если разобраться въ реакціи раствора бромоянтарной кислоты, то процессъ съ химической стороны можно представить себѣ такъ:

$$\begin{array}{l} CHBr - COOH \\ | \\ CHBr - COOH \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{l} CH.COOH \\ \parallel \\ CH.COOH \end{array} + HBr.$$

Слѣдовательно это — реакція 1-го порядка; но какъ продуктъ реакціи HBr, выдѣляющійся въ количествѣ, равномъ количеству прореагировавшей кислоты, такъ и заранѣе введенный въ смѣсь бромоводородъ, обратно дѣйствуютъ на образовавшуюся молекулу фумаровой кислоты, давая съ нею временное соединеніе и тѣмъ самымъ замедляя распадъ бромоянтарной кислоты. Въ отличіе отъ замедленія на процессъ эфирообразованія, происходящаго отъ выдѣленія H_2O, во временныхъ продуктахъ соединенія фумаророй кислоты и бромоводорода участвуютъ оба іона послѣдняго ($\overset{+}{H}$, $\overset{-}{Br}$), между тѣмъ какъ замедленіе отъ участія воды на образованіе эфира происходитъ отъ временнаго соединенія только водородныхъ іоновъ катализатора съ водою въ гидратъ, напримѣръ:

$$\begin{array}{c} H \diagdown \quad \diagup H^{\cdot} \\ O \\ H \diagup \quad \diagdown H^{\cdot} \end{array}.$$

По крайней мѣрѣ, я только этимъ и объясняю различіе замедленія реакціи въ томъ и другомъ случаѣ, иного объясненія не нахожу.

[1]) W. Muller, Zeit. phys. Chem., **41** (*1902*), 483.

Нѣчто подобное происходитъ при дѣйствіи спирта на яблочную кислоту во время образованія изъ нихъ эфира въ присутствіи катализатора HCl. Хлористый водородъ здѣсь дѣйствуетъ съ одной стороны, какъ катализаторъ; дѣйствіе его проявляется въ томъ, что количество образовавшагося эфира за время dt прямо пропорціонально остающейся концентраціи $k(A - mx)$; но съ другой стороны онъ (HCl) съ яблочной кислотой или ея эфиромъ вступаетъ въ обмѣнное разложеніе по равенству:

$$\begin{matrix} CH(OH).COOR \\ | \\ CH_2.COOR \end{matrix} + HCl \rightleftarrows \begin{matrix} CHCl.COOR \\ | \\ CH_2.COOR \end{matrix} + H_2O$$

Продуктъ обмѣннаго разложенія

$$\begin{matrix} CHCl.COOR \\ | \\ CH_2.COOR \end{matrix}$$

подвергается временному распаду:

$$\begin{matrix} CHCl.COOR \\ | \\ CH_2.COOR \end{matrix} \rightleftarrows \begin{matrix} CH.COOR \\ \| \\ CH.COOR \end{matrix} + HCl;$$

словомъ происходитъ то же самое, что и при распаденіи бромоянтарной кислоты. Въ результатѣ, мы имѣемъ здѣсь три реакціи: 1) образованіе эфира; 2) обмѣнъ гидроксильной группы на HCl и 3) распадъ хлороянтарной кислоты или ея эфира на фумаровую кислоту или ея эфиръ и хлористый водородъ. Титрометрически мы опредѣляемъ только остающуюся концентрацію органической кислоты и HCl (количество котораго намъ заранѣе извѣстно), и на основаніи полученныхъ данныхъ заключаемъ о количествѣ образовавшагося эфира за время t въ каждомъ опытѣ; судить же о скорости обмѣна и разложенія хлороянтарной кислоты мы не имѣемъ данныхъ; только общій характеръ дифференціальнаго уравненія, по которому совершается процессъ во времени, даетъ намъ указаніе на то, что процессъ во всей совокупности его реакцій происходитъ такъ, какъ мы его представляемъ. Дифференціальное уравненіе, отвѣчающее этому сложному процессу, будетъ имѣть такой видъ:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k(a - mx)}{C + mx}$$

Числитель въ правой части уравненія $k(a - mx)$ характеризуетъ процессъ эфирообразованія какъ реакцію 1-го порядка; знаменатель $C + mx$ указываетъ на то, что процессу эфирообразованія

41*

сопутствуютъ: вторая реакція — обмѣнъ и третья — распадъ. Интегралъ къ этому дифференціальному уравненію [при $t=0$, $x=0$] равняется:

$$mk = \frac{1}{t}\left\{(a+C)\,2{,}3\,lg\,\frac{a}{a-mx} - mx\right\}$$

Вотъ результаты моихъ вычисленій для нѣкоторыхъ опытовъ Кайлана:

ТАБЛИЦА 60.

$A = 0{,}0986$; $C = 0{,}6608$; $a = 5{,}68$; $c = 38{,}05$; $w_0 = 0{,}002$ мол. H_2O.

t	$a-x$	$mk = \frac{1}{t}\left\{(a+C)\,2{,}3\,lg\,\frac{a}{a-mx} - mx\right\}$	
0,048	4,39	270	$m = 1{,}25$.
0,142	2,70	301	
0,228	2,21	256	$a + C = 43{,}73$.
0,315	1,83	244	$a = 5{,}68$.
0,410	1,48	262	$C = 38{,}05$.
0,577	1,24	276	
		$mk = 268$	
		$k = 214$	$\frac{k}{k_1} = 4$.
		$k_1 = 54$.	

ТАБЛИЦА 61.

$A = 0{,}0987$; $C = 0{,}3274$; $a = 5{,}69$; $c = 18{,}84$; $w_0 = 0{,}002$ мол. H_2O.

t	$a-x$	$mk =$	
0,068	4,37	107,1	$m = 1{,}33$.
0,160	3,27	107,5	
0,238	2,67	109,1	$a + C = 24{,}63$.
0,323	2,38	98,9	
0,578	1,80	101,9	$k = 79{,}9$.
0,875	1,47	112,7	$k_1 = 26{,}3$.
		$mk = 106{,}2$	

ТАБЛИЦА 62.

$A = 0{,}0990$; $C = 0{,}1642$; $a = 5{,}70$; $c = 9{,}45$; $w_0 = 0{,}002$ мол. H_2O.

t	$a-x$	$mk =$	
0,065	4,89	32,18	$m = 1{,}33$.
0,195	3,82	31,97	
0,267	3,40	31,77	$a + C = 15{,}15$.
0,427	2,66	31,04	
0,855	1,98	30,00	
1,322	1,58	32,86	
		$mk = 31{,}63$	
		$k = 23{,}78$	$\frac{k}{k_1} = 3$.
		$k_1 = 7{,}85$	

ТАБЛИЦА 68.

$A = 0,0907$; $C = 0,1635$; $a = 5,97$; $c = 10,76$; $H_2O = 0,696$ мол.

t	$a - x$	$mk =$	
0,067	5,84	4,46	$m = 1,25$.
0,437	5,06	5,48	
0,892	4,37	5,60	$a + C = 16,73$.
1,568	3,66	5,20	
3,938	2,43	4,61	
6,492	1,84	4,37	

$mk = 4,95$
$k = 3,95$
$k_1 = 1$
$\frac{k}{k_1} = 4.$

ТАБЛИЦА 69.

$A = 0,0908$; $C = 0,3271$; $a = 5,98$; $c = 21,53$; $H_2O = 0,696$ мол.

t	$a - x$	$mk =$	
0,063	5,66	25,9	$m = 1,32$.
0,297	4,64	26,1	$a + C = 27,51$.
0,472	4,04	27,0	
0,952	3,19	23,7	
1,550	2,47	23,43	
3,312	1,62	25,4	

$mk = 25,26$
$k = 19,12$
$\frac{k}{k_1} = 3,12.$

ТАБЛИЦА 70.

$A = 0,0908$; $C = 0,6614$; $a = 5,97$; $c = 43,52$; $H_2O = 0,696$ мол.

t	$a - x$	$mk =$	
0,088	4,85	143,9	$m = 1,325$.
0,182	3,93	149,4	
0,318	3,04	151,1	$a + C = 49,49$.
0,567	2,38	140,05	
0,808	1,83	146,0	
1,205	1,59	142,2	

$mk = 142,9$
$k = 107,8$
$k_1 = 35,1$
$\frac{k}{k_1} = 3,07.$

ТАБЛИЦА 71.

$A = 0{,}0980$; $C = 0{,}3349$; $a = 5{,}61$; $c = 19{,}28$.

t	$a - x$	$mk =$	
0,060	5,31	23,35	$m = 1{,}3$.
0,353	3,97	27,63	$a + C = 24{,}89$.
0,587	3,30	27,35	
1,042	2,55	25,60	
1,472	2,07	27,70	
2,25	1,68	24,9	

$mk = 26{,}05$; $k = 20{,}05$; $k_1 = 6$; $\frac{k}{k_1} = 3{,}33$.

При вычисленіи

$$mk = \frac{1}{t}\left\{(a + C)\,2{,}3\ lg\,\frac{a}{a - mx} - mx\right\},$$

величины: a, $a—mx$; mx; C—мы принимали въ куб. сант.; если эти величины выразить въ концентраціяхъ, то для первыхъ трехъ таблицъ (60, 61 и 62) получимъ числа: $k = 3{,}71$; 1,389; 0,41.

Отношеніе между величинами mk въ этихъ 3-хъ же опытахъ такое:

$$\frac{268}{106{,}2} = 2{,}52;\ \frac{268}{31{,}63} = 8{,}47.$$

Къ такимъ же числамъ мы придемъ приблизительно, если возьмемъ отношеніе разностей между концентраціями HCl и органической кислотой; напр.:

$$\frac{0{,}6608 - 0{,}0986}{0{,}1642 - 0{,}099} = 8{,}62 \text{ и } \frac{0{,}6608 - 0{,}0986}{0{,}3274 - 0{,}0986} = 2{,}45.$$

Это прямо указываетъ на уводъ концентраціи HCl въ количествѣ, равномъ концентраціи органической кислоты; именно: въ такомъ количествѣ органической кислотою связывается HCl, что согласно съ моими представленіями химическаго процесса во всей его совокупности, и на величину mk вліяетъ только остающаяся концентрація HCl.

Я подробно остановился на случаѣ образованія эфира изъ яблочной кислоты и спирта, какъ заслуживающемъ вниманія со стороны кинетики его; но эта реакція, какъ и разложеніе бромоянтарной кислоты по В. Мюллеру—не единичные случаи, когда

химическая реакція протекаетъ во времени по дифференціальному уравненію

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{(a - mx)}{C + mx},$$

причемъ m можетъ быть > 1 или $= 1$.

Просматривая данныя опытовъ [1]) Нернста и Гомана надъ равновѣсіемъ между трихлоруксусной кислоты и амиленомъ, я, на основаніи подсчета ихъ данныхъ, касающихся протеканія реакціи во времени, пришелъ къ заключенію, что и здѣсь процессъ происходитъ во времени по дифференціальному уравненію

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{(a - mx)}{C + mx}.$$

Вотъ результаты подсчета двухъ опытовъ Нернста и Гомана.

ТАБЛИЦА 34.

I) 1 мол. $CCl_3 . COOH$ + 2,35 мол. амилена + 1 л. бензола при 29°,9.

t :	3,8	8,8	15,25	21,25	27,5	33,25	43,25	50,25	58,8	66,25	74,25
x :	0,168	0,238	0,300	0,349	0,381	0,411	0,449	0,476	0,492	0,515	0,524

при $m = 1{,}02$; $(a + C) . 2{,}3 = 2{,}23$; $a = 1$; $C = 0{,}03$.

mk = 0,00285; 0,00302; 0,00303; 0,00330; 0,00310; 0,00320; 0,00310; 0,00316; 0,00294; 0,00295; 0,00277.

mk вычисляется по формулѣ: $\frac{1}{t}\left\{(a + C) . 2{,}3\, lg \frac{a}{a - mx} - mx\right\}$.

Итакъ отъ начала опыта до $t = 74{,}25$, средняя величина $mk = 0{,}00314$; $k = 0{,}00307$.

II) 1 мол. $CCl_3 . CO_2H$ + 4,68 мол. амилена + 5 л. бензола при 30°,6.

t = 20;	40;	180;	240;	300;	∞
a = 0,077	0,120	0,266	0,296	0,330	0,735
mk = 0,000538:	0,000556;	0,000555;	0,000502:	0,000533	

при $mk = 1{,}3$; $(a + C) . 2{,}3 = 2{,}42$; $a = 1$; $c = + 0{,}052$

mk вычисляется по формулѣ:

$$\frac{1}{t}\left\{(a + C) . 2{,}3\, lg \frac{a}{a - mx} - mx\right\}.$$

Недавно была опубликована работа [2]) Ю. С. Залькинда и П. В. Пищикова о скорости гидрированія тетраметилбутиндіола. Опытъ 23 съ гидрированіемъ ацетиленоваго гликоля также подходитъ къ разбираемому мною случаю. Вотъ результаты моихъ вычисленій.

---

[1]) Zeit. phys. Chem., **11** (*1893*), 379.

[2]) Ж. Р. Х. О., **46** (*1914*), 1539.

$T = 17°,5$; $B = 758$ мм. $H_2 = 746$ куб. сант.

t'	V	%	$mk = \frac{1}{t}\left\{(a+c)\,2{,}3\,lg\frac{a}{a-mx} - mx\right\}$	
5	140	18,77	2,56	$m = 1$
10	250	33,51	2,85	$(a+c) \,.\, 2{,}3 = 350$
15	330	44,23	2,96	$a + c = 152{,}1$
20	380	50,94	2,76	$c = 52{,}1$
25	418	56,03	2,75	$k = 2{,}77$.
35	444	59,52	2,22	$m = 1$
45	462	61,93	0,115	$(a+c) \,.\, 2{,}3 = 160$
55	476	63,81	0,120	$a + c = 69{,}5$
65	486	65,15	0,124	$c = -30{,}5$
80	492	65,95	0,112	$k = 0{,}118$.

Выходитъ, что, пока не прореагировало больше 50% ацетиленоваго гликоля, реакція идетъ со средней скоростью 2,77; послѣ прореагированія 60% этого гликоля — скорость присоединенія водорода къ нему равняется 0,118. Такимъ образомъ мы здѣсь имѣемъ дѣло съ двумя стадіями процесса, идущими паралельно другъ другу съ самаго начала: одна стадія со скоростью 2,77 — 0,118 = 2,652, а другая — со скоростью 0,118.

Но всего интереснѣе въ опытахъ Нернста и Гомана, Залькинда и Пищикова то, что у нихъ концентрація c не дается условіями опыта, какъ это имѣетъ мѣсто въ случаяхъ Мюллера и Кайлана; эта концентрація возникаетъ самопроизвольно; она какъ бы предсуществуетъ въ условіяхъ опыта, и эту концентрацію для вычисленія константъ по формулѣ приходится подбирать, и при томъ такъ, чтобы величина ея удовлетворяла константѣ k или mk для соотвѣтствующаго времени t каждаго отдѣльнаго опыта. Аналогичный характеръ и значеніе имѣетъ величина B въ дифф. у-ніи [1]):

$$\frac{dx}{dt} = k(A - x)(B + x),$$

гдѣ концентрація A дается условіями опыта, а величина B (тоже концентрація) возникаетъ во время опыта, и ее приходится подбирать. Все это указываетъ на то, что въ разсматриваемыхъ случаяхъ опытовъ Нернста и Гомана, Залькинда и Пищикова въ средѣ, въ которой протекаетъ реакція во времени, появляются промежуточныя формы между реагирующими веществами, направляющія реакцію въ ту или другую сторону: о характерѣ

[1]) Это дифференц. у-ніе приходится примѣнять во многихъ случаяхъ при изученіи химическихъ реакцій.

этихъ промежуточныхъ формъ можно предугадывать, только изучая кинетику процессовъ; другого способа обнаруженія ихъ часто въ наукѣ не имѣется, по крайней мѣрѣ въ данное время.

Теперь я перейду къ опытамъ Кайлана надъ омыленіемъ эфировъ органическихъ двухосновныхъ кислотъ подъ дѣйствіемъ катализатора HCl. Съ тѣми объясненіями, которыя предложены были Кайланомъ къ изучаемымъ имъ явленіямъ, я несогласенъ по той причинѣ, что вычисленныя имъ константы не удовлетворяютъ условіямъ постоянства во всѣхъ случаяхъ, напр. въ опытахъ съ омыленіемъ яблочнаго эфира. Своимъ вычисленіямъ я предпошлю ту теорію омыленія, которой я держусь на основаніи изученія процесса со стороны его кинетики. Въ присутствіи воды и катализатора (напр. HCl) омыленіе эфировъ относится къ реакціямъ 1-го порядка, замедляемымъ обратной реакціей образованія того же эфира изъ спирта и кислоты подъ вліяніемъ катализатора:

$$RCO_2R' + H_2O \rightleftarrows RCO_2H + R'(OH).$$

Во время омыленіе протекаетъ по слѣдующему дифференц. уравненію:

$$\frac{dx}{dt} = k(e - x) + k_1 (a_0 + x) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

гдѣ e — количество въ куб. сант. баритовой щелочи, соотвѣтствующее всей кислотѣ, происходящей при полномъ омыленіи эфира; a_0 — то количество кислоты, которое содержится въ эфирѣ, выражаемое также въ куб. сант. баритовой щелочи; x — количество прореагировавшаго эфира тоже въ куб. сант. щелочи; k и k_1 — константы. Полное дифф. уравненіе (1) можетъ быть приведено къ виду:

$$\frac{dx}{dt} = k(e' - mx), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2).$$

если мы примемъ: $k - k_1 = mk$ и $e' = e + a_0(1 - m)$.

Въ самомъ дѣлѣ:

$$\frac{dx}{dt} = k(e - x) + k_1 (a_0 + x) = ke + k_1 a_0 - x(k - k_1) = ke + k_1 a_0 - mkx =$$

$$ke + ka_0(1 - m) - mkx = k \left\{ e + a_0(1 - m) - mx \right\} = k(e' - mx).$$

Константа k вычисляется изъ формулы:

$$0{,}4343 mk = \frac{1}{t} lg \frac{e'}{e' - mx} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Что же касается до омыленія яблочнаго эфира, то, вслѣдствіе особенности образованія его въ отличіе отъ обычнаго вида эфирообразованія изъ органическихъ кислотъ и спирта въ присутствіи катализаторовъ, напередъ надо было ожидать такой же особенности и въ томъ дифференц. уравненіи, которое выражаетъ процессъ омыленія яблочнаго эфира во времени. Дифференц. уравненіе приведено дальше.

Примѣры: омыленіе виннаго эфира.

ТАБЛИЦА 95.

$E = 0{,}1050$; $A_0 = 0{,}0005$; $C = 0{,}1569$; $e = 6{,}05$; $a_0 = 0{,}03$; $c_0 = 9{,}03$; $H_2O = 1{,}374$ мол.

[Здѣсь E — концентрація эфира; A_0 — концентрація кислоты, содержащейся въ эфирѣ; C — концентрація HCl; e — содержаніе въ эфирѣ кислоты, выраженное въ куб. сант. баритовой щелочи; c — содержаніе HCl въ куб. сант. щелочи; a_0 — содержаніе имѣющейся въ эфирѣ свободной кислоты въ куб. сант.].

t	$a_0 + x$	x	$mk = \frac{1}{t} lg \frac{e + a_0(1-m)}{e + a_0(1-m) - mx}$	
0,070	0,15	0,12	0,021	$m = 14$
19,05	0,28	0,25	0,021	$1 - m = -13.$
40.6	0,38	0,35	$mk = 0{,}021$	$\frac{k_1}{k} = \frac{13}{1} = 13.$
66,0	0,40		$k = 0{,}0015$	
90,5	0,40		$k_1 = 0{,}0195$	$k_1 = -0{,}0195.$
113,4	0,40			
113,5	0,42			

ТАБЛИЦА 96.

$E = 0{,}1217$; $A_0 = 0{,}0006$; $C = 0{,}1569$; $e = 7{,}01$; $a_0 = 0{,}04$; $c = 9{,}03$; $H_2O = 1{,}58$ мол.

t	$a_0 + x$	x	$mk = \frac{1}{t} lg \frac{e + a_0(1-m)}{e + a_0(1-m) - mx}$	
19,4	0,29	0,25	0,015	$m = 13$
39,25	0,41	0,37	0,0146	$1 - m = -12.$
67,6			$mk = 0{,}0148$	$\frac{k_1}{k} = \frac{12}{1} = 12$
90,0			$k = 0{,}00114$	
139,1			$k_1 = 0{,}01366$	$k_1 = -0{,}01366.$

Омыленіе щавелевоэтиловаго эфира.

ТАБЛИЦА 99.

$E = 0{,}0994$; $C = 0{,}1581$; $A_0 = 0{,}0015$; $e = 4{,}69$; $a_0 = 0{,}05$; $c = 7{,}45$; $H_2O = 1{,}376$.

t	$a_0 + x$	x	$mk =$	
1,5	0,19	0,14	0,1704	$m = 13$
3,3	0,28	0,23	0,172	$1 - m = -12.$
8,90	0,52	0,47	$mk = 0{,}171$	$\frac{k_1}{k} = \frac{12}{1} = 12$
16,4	0,60		$k = 0{,}0131$	
			$k_1 = 0{,}1579$	$k_1 = -0{,}1579.$

ТАБЛИЦА 100.

$E = 0{,}099$; $C = 0{,}315$; $A_0 = 0{,}0015$; $e = 4{,}67$; $a_0 = 0{,}05$; $c = 14{,}84$; $H_2O = 1{,}376$ мол.

t	$a_0 + x$	x	$mk =$	
0,70	0,16	0,11	0,141	$m = 8$
2,00	0,33	0,28	0,158	$1 - m = -7.$
3,54	0,39	0,34	0,121	
46,8	0,58	—	$mk = 0{,}14$	$\frac{k_1}{k} = 7.$
			$k = 0{,}0175$	
			$k_1 = 0{,}1225$	$k_1 = -0{,}1225.$

ТАБЛИЦА 101.

$E = 0{,}099$; $A_0 = 0{,}0015$; $C = 0{,}3153$; $e = 4{,}67$; $a_0 = 0{,}05$; $c = 14{,}86$; $H_2O = 1{,}376$ мол.

t	$a_0 + x$	x	$mk =$	
0,93	0,17	0,12	0,13	$m = 8{,}6$
2,80	0,32	0,27	0,12	$1 - m = -7{,}6$
5,40	0,45	0,40	0,13	
48,25			$mk = 0{,}1266$	$\frac{k_1}{k} = 7{,}6.$
			$k = 0{,}0147$	
			$k_1 = 0{,}1119$	$k_1 = -0{,}1119.$

Омыленіе яблочно этиловаго эфира:

Дифференц. у-ніе, примѣненное мною для выясненія кинетики этого процесса, имѣетъ слѣдующій видъ:

$$\frac{dx}{dt} = k(e - x) + \frac{k_1(a_0 + x)}{c + x} \quad \ldots \ldots \quad (4)$$

и k_1 — константы; e — содержаніе въ эфирѣ кислоты, выражаемое въ куб. сант. баритовой щелочи при полномъ омыленіи эфира; a_0 — содержаніе имѣющейся въ эфирѣ свободной органич. кислоты; c — содержаніе HCl въ куб. сант. щелочи. При условіи $k - k_1 = mk$ или $k_1 = k(1 - m)$ [1], упомянутое дифф. уравненіе (4) принимаетъ видъ:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k(e - x)(c + x) + k(1 - m)(a_0 + x)}{c + x}$$

$$= \frac{k(ec + a_0 - a_0 m - cx + ex + x - mx - x^2)}{c + x}$$

$$= \frac{k\left\{ec + a_0(1 - m) - x(c - e + m - 1) - x^2\right\}}{c + x}$$

при допущеніи:

$$\frac{ec + a_0(1-m) = AB}{c - e + m - 1 = B - A}, \text{[II]}$$

получимъ:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k(A-x)(B+x)}{c+x} \quad \ldots\ldots \quad (5)$$

Итакъ уравненіе (4):

$$\frac{dx}{dt} = k(e-x) + \frac{k_1(a_0+x)}{c+x}$$

приводится къ виду:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k(A-x)(B+x)}{c+x} \quad \ldots\ldots \quad (5)$$

Константа вычисляется изъ формулы:

$$k = \frac{1}{t(A+B)}\left\{(A+c)\ ln\ \frac{A}{A-x} + (B+c)\ ln\ \frac{B+x}{B}\right\} \quad . \quad (6)$$

Примѣнимъ эту формулу для 2-хъ опытовъ омыленія яблочнаго эфира.

ТАБЛИЦА 97.

$E = 0{,}1154$; $A_0 = 0{,}0016$; $C = 0{,}1576$; $e = 6{,}64$; $a_0 = 0{,}10$; $c = 9{,}07$; $H_2O = 1{,}587$ мол.

$m = 480{,}85$; $m - 1 = 479{,}85$; $ec = 60{,}2248$; $c - e = 2{,}43$
$AB = 12{,}2398$; $B - A = 50{,}415$; отсюда $A = 0{,}241$;
$B = 50{,}656$; $A + B = 50{,}896$; $A + c = 9{,}311$.

t	$a_0 + x$	x	$k = \frac{1}{t(A+B)}\left\{(A+c)\,lg\,\frac{A}{A-x} + (B+c)\,lg\,\frac{B+x}{x}\right\}$
2,60	2,23	0,13	0,0243
20,25	0,34	0,24	0,0216
141,8	0,41	0,31	$k = 0{,}0229$; $k_1 = -0{,}0229 . 479{,}85 = -10{,}988$.

ТАБЛИЦА 98.

$E = 0{,}1154$; $A_0 = 0{,}0016$; $C = 0{,}1571$; $e = 6{,}63$; $a_0 = 0{,}1$; $c = 9{,}04$; $H_2O = 1{,}378$ мол.

$m = 475{,}15$; $m - 1 = 474{,}15$; $a_0(m-1) = 47{,}42$; $ec = 59{,}9352$;
$c - e = 2{,}41$; $A = 0{,}250$; $B = 50{,}075$; $A + c = 9{,}29$; $B + c = 59{,}115$,
$A + B = 50{,}325$.

t	$a_0 + x$	x	$k = \frac{1}{t(A+B)}\left\{(A+c)\,lg\,\frac{A}{A-x} + (B+c)\,lg\,\frac{B+x}{x}\right\}$
1,34	0,23	0,13	0,043
18,8	0,35	0,25	0,047
42,05	0,38	0,28	
114,8	0,37		$k = 0{,}045$; $k_1 = -0{,}045 . 474{,}15 = -21{,}337$.

Во второмъ случаѣ константа k вдвое больше чѣмъ въ первомъ случаѣ: таково вліяніе воды на омыленіе. Удачное вычисленіе константы k (формула 6) зависитъ отъ удачнаго подбора величины m въ равенствахъ (I) и (III).

Я не буду касаться другихъ опытовъ Кайлана, потому что въ вычисленіяхъ приходится повторяться.

Харьковъ.
Технологическій Институтъ
26 января 1915 г.

Фракціонный составъ твердыхъ параффиновъ нефти, какъ критерій для сужденія о ея геологическомъ возрастѣ.

М. А. Ракузина.

Въ 1909 году [1]) была установлена связь между содержаніемъ параффина въ нефтяхъ, ихъ оптическими свойствами и геологическимъ возрастомъ, а именно, что наиболѣе богатыя параффиномъ нефти залегаютъ въ сравнительно молодыхъ отложеніяхъ. Этотъ выводъ находилъ себѣ подтвержденіе, какъ въ химическихъ работахъ Ракузина, Дея, Гильпина и Крема и др., такъ и въ наблюденіяхъ цѣлаго ряда геологовъ. Въ 1914 году мною [2]) доказано, что флоридинъ, каолинъ, глиноземъ и т. д., извлекаютъ изъ нефти количественно всѣ низшіе гомологи твердыхъ параффиновъ. Такимъ образомъ, возникаетъ вопросъ о химико-геологическомъ значеніи этого факта.

Этотъ вопросъ рѣшается легко: слѣдуетъ допустить явленія адсорбціи и при процессахъ естественной фильтр-дестилляціи нефтей, и тогда можно съ увѣренностью предсказать, что параффиновыя нефти, залегающія въ болѣе позднихъ отложеніяхъ, будутъ лишены низшихъ гомологовъ твердыхъ параффиновъ, такъ какъ эти послѣдніе адсорбировались фильтрующими слоями земли.

Ясенъ и обратный выводъ, что наличность низшихъ гомологовъ въ параффинѣ изъ нефти свидѣтельствуетъ о томъ, что эта параффиновая нефть не совершила еще своего фильтра-

---

[1]) M. A. Rakusin. Ueber den Paraffingehalt der Erdöle als Kryterium zur Beurteilung des geologischen Alters derselben. (Ber., *1909*, 1211 — 1215). Зап. Имп. СПБ. Минералог. О-ва. *1912*, 193 — 198.

[2]) М. А. Ракузинъ. О природѣ и классификаціи параффиновъ и способахъ ихъ извлеченія изъ нефти. (Ж. Р. Х. О., *1914*, 1544 — 1566).

ціоннаго пути, и не отдала еще легкихъ параффиновъ, т. е., что эта нефть въ данный геологическій моментъ находится близко къ мѣсту первичнаго залеганія.

Въ данномъ случаѣ мы съ увѣренностью можемъ сказать, что изслѣдованная нами Грозненская нефть взята изъ сравнительно глубокихъ пластовъ. За это впрочемъ говоритъ и низкая карбонизаціонная константа ($K = 1/8\%$).

Изъ химической лабораторіи Товарищества „Мазутъ".

Объ удѣльномъ вѣсѣ холодныхъ и горячихъ фракцій твердыхъ нефтяныхъ параффиновъ.

М. А. Ракузина и А. А. Арсеньева.

I. Введеніе.

Въ 1905 году одинъ изъ насъ предложилъ приборъ для быстраго опредѣленія уд. вѣсовъ твердыхъ жировъ, восковъ и твердыхъ веществъ вообще [1]). При достаточномъ количествѣ вещества способъ этотъ даетъ результаты съ точностью отъ 1-го до 2%. Между тѣмъ извѣстно, что при примѣненіи пикнометра точность можетъ быть доведена до ± 0,001 сант.

Этотъ именно методъ мы рѣшили примѣнить для опредѣленія уд. вѣсовъ разныхъ гомологовъ твердыхъ параффиновъ, добытыхъ однимъ изъ насъ изъ Грозненской нефти [2]).

Эта работа намъ казалась своевременной, не только какъ добавленіе къ статьѣ „О природѣ и классификаціи параффиновъ и т. д.", но и потому, что существующія въ литературѣ данныя объ уд. вѣсахъ параффиновъ — частью устарѣли, а частью недостаточно полны, ибо въ однихъ случаяхъ, не указано происхожденіе параффина, а въ другихъ не указанъ методъ опредѣленія его удѣльнаго вѣса [3]). Ilt. D. Redwood опредѣлялъ удѣльные вѣса параффиновъ изъ шотландскаго битуминознаго шифера, какъ въ расплавленномъ (въ предѣлахъ температуры отъ 115° — до

---

[1]) Chem. Ztg., *1905*, 122. Ж. Р. Х. О., *1905*.

[2]) Ж. Р. Х. О., *1914*, 1544 — 1566.

[3]) Ilt. J. Redwood. Die Mineralöle und ihre Producten. (Deutsch von L. Singer (Leipzig, *1898*, 244).

160° F), такъ и въ твердомъ состоянiи, причемъ имъ для твердыхъ парафиновъ найдены слѣдующiя цифры.

Таблица I.

	T плавленiя.					
	41°	44°	49°	50°	52°	55°
Уд. вѣсъ.	0,8752	0,8823	0,8989	0,9011	0,9035	0,9087

Saúerlandt [1]) опредѣлилъ точку застыванiя параффиновъ отъ 38° до 82° при уд. вѣсѣ отъ 0,869 до 0,943, тогда какъ Allen [2]) доказалъ, что при t° отъ 98° до 100° уд. вѣса параффиновъ варiируютъ отъ 0,750 до 0,800 (Вода при 15°,5 = 1).

II. Методъ работы и вычисленiе.

Въ пустой пикнометръ Гей-Люссака емкостью отъ 3 до 5 куб. сант. съ притертой пробкой, снабженной каппилярнымъ каналомъ, бросаютъ небольшую навѣску испытуемаго параффина и т. п. отъ 0,02 до 0,08 гр., причемъ для приготовленiя навѣски удобно вещество расплавить на водяной банѣ, въ расплавленномъ видѣ вылить на часовое стеклышко каплями, и въ пикнометръ сбросить съ кончика ножа нѣсколько капель застывшаго параффина.

Если p — навѣска испытуемаго вещества, P_1 — вѣсъ пикнометра, наполненнаго спиртомъ плюсъ навѣска вещества, а P_2 — вѣсъ пикнометра плюсъ навѣска плюсъ вѣсъ долитаго количества спирта, то $U = P_1 - P_2$ обозначаетъ потерю вѣса даннаго вещества въ спиртѣ, т. е. уд. вѣсъ вещества по отношенiю къ спирту $= D = \frac{p}{P_1 - P_2}$, если d — уд. вѣсъ спирта ($H_2O = 1$), то уд. вѣсъ испытуемаго вещества будетъ

$$D = \frac{p}{P_1 - P_2} d = \frac{p}{U} d.$$

III. Удѣльные вѣса твердыхъ параффиновъ изъ Грозненской нефти.

Приведенныя въ таблицѣ на слѣд. стр. цифры чрезвычайно поучительны, если мы вспомнимъ, что уд. вѣсъ нефти, изъ которой добыты параффины равенъ 0,8563 при 15°, то намъ станетъ

[1]) Chem. Ztg., *1883*, 388.

[2]) Ulzer. Analyse der Fette und Wachsarten (Berlin. *1908*), стр. 317. Benedikt.

ясно, что средніе гомологи твердыхъ параффиновъ потому не извлекаются центрофугированіемъ, что они легче нефти (см. табл. II).

Таблица II.

№№	Гомологи параф-финовъ.	Способъ добыванія.	T плавл.	d 15°.	p	P_1	P_2	$D=\frac{p}{P_1-P_2}d$ 15°.
I	Низшіе.	Адсорбція флоред. [1]).	50°	0,7926	0,0222	15,7141	15,6924	0,8108
II	Средніе.	Перегонка по Гольде.	59°	»	0.0667	15,7586	15,6955	0,8377
III	Вышіе.	Центрофу-гированіе [1]).	69°	»	0,0856	15,7776	15,7020	0,8974
IV	Смѣсь.	Перегонка по Гольде.	58°	0,7986	0,0542	7,9965	7,9462	0,8605

Далѣе правильность полученныхъ цифръ провѣрена тѣмъ, что всѣ четыре параффина плавали на спиртовыхъ растворахъ, уд. вѣсъ которыхъ былъ больше уд. вѣсовъ соотвѣтствующихъ параффиновъ на 0,0002 до 0,001.

Но еще въ лучшемъ согласіи уд. вѣса отдѣльныхъ фракцій параффиновъ (холодныхъ и горячихъ) находятся съ уд. вѣсомъ смѣси параффиновъ, полученной исключительно перегонкой. Въ самомъ дѣлѣ, принимая во вниманіе уд. вѣса параффиновыхъ фракцій и фракціонный составъ твердыхъ нефтяныхъ параффиновъ, а именно

Таблица III.

№№	Гомологи параффиновъ.	D 15°	% содержаніе въ параффиновой смѣси.
I	Низшіе	0,8108	18,09
II	Средніе	0,8377	31,39
III	Высшіе	0,8974	49,52
IV	Смѣсь.	0,8605	—

мы получимъ, что удѣльный вѣсъ смѣси параффиновъ долженъ быть

[1]) М. А. Ракузинъ, l. c.

Вычислено.	Опредѣлено.
$\frac{14,66 + 26,30 + 44,44}{100} = 0,854$	0,8605

Эти результаты не сходятся на 0,76%, но если принять во вниманіе неизбѣжность потерь и разложенія при перегонкѣ, то цифры эти слѣдуетъ считать совпадающими.

Что этимъ еще разъ подтверждается процентный выходъ отдѣльныхъ фракцій твердаго параффина, ясно само собой.

Данныя Шеллера [1]), о различномъ выходѣ параффина изъ нефти въ зависимости отъ метода перегонки (съ паромъ и безъ пара), нуждаются въ провѣркѣ.

Въ заключеніе считаемъ нужнымъ указать, что мы подробно остановились на деталяхъ пикнометрическаго метода опредѣленія уд. вѣсовъ твердыхъ веществъ, потому что онѣ, къ сожалѣнію, отсутствуютъ даже въ спеціальныхъ лабораторныхъ руководствахъ, не смотря на то, что методъ хорошо примѣнимъ для веществъ съ уд. вѣсомъ большимъ и меньшимъ единицы.

Петроградъ.
9 февраля 1915 г.

Изъ органической лабораторіи Императорскаго Новороссійскаго Университета.

О взаимодѣйствіи дегидробензоилуксусной кислоты съ амміакомъ, аминами и другими азотистыми основаніями.

Ив. Шеттле.

Дегидробезноилуксусная кислота легко вступаетъ во взаимодѣйствіе на холоду или при нагрѣваніи на водяной банѣ съ амміаками, аминами и as-дифенилгидразиномъ. Во всѣхъ этихъ случаяхъ реакція протекаетъ такъ, что на одну молекулу кислоты приходится одна молекула амміака или амина. Стало быть, продукты взаимодѣйствія дегидробензоилуксусной кислоты съ ам-

[1]) Petroleum. *1913*, **8**, 905 — 906.

міакомъ и аминами могутъ отвѣчать одной изъ слѣдующихъ трехъ формулъ строенія:

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} C.NHR \\ HC \quad C.CO.C_6H_5 \\ \| \qquad | \\ C_6H_5C \quad CO \\ \diagdown\ \diagup \\ O \\ \text{I} \end{array} , & \begin{array}{c} CO \\ HC \quad C = C.C_6H_5 \\ \| \qquad | \qquad | \\ \quad \qquad \quad NHR \\ C_6H_5C \quad CO \\ \diagdown\ \diagup \\ O \\ \text{II} \end{array} \text{ или } & \begin{array}{c} CO \\ HC \quad CH.CO.C_6H_5 \\ \| \qquad | \\ C_6H_5.C \quad CO \\ \diagdown\ \diagup \\ NR \\ \text{III} \end{array} \end{array}$$

Первая формула (I) сама-по-себѣ маловѣроятна, такъ какъ γ-карбонилъ пироновъ, вообще говоря, не обладаетъ реакціонной способностью [1]). Вторая формула (II), аналогичная строенію продуктовъ взаимодѣйствія амміака и анилина съ дегидрацетовой кислотой, гораздо болѣе вѣроятна. Однако ни та, ни другая не можетъ объяснить всѣхъ тѣхъ измѣненій и превращеній, о которыхъ я сейчасъ скажу. Такимъ образомъ, остается только формула III [2]), которая находится въ полномъ соотвѣтствіи съ экспериментальными данными [3]).

Опытъ показалъ, что изъ амміачнаго производнаго или иначе лактама дегидробензоилуксусной кислоты (въ форм. III R=H) при нагрѣваніи съ крѣпкой соляной кислотой въ запаянной трубкѣ получается $\alpha\alpha_1$-дифенилпиридонъ, уже раньше полученный проф. П. Ив. Петренко-Критченко и мною [4]) инымъ путемъ, при нагрѣваніи же лактама съ крѣпкой спиртовой щелочью получается въ хорошемъ выходѣ $\alpha\alpha_1$-дифенил-пиридон-минокарбоновая кислота, которая, какъ β-кетокислота, легкоотщепляетъ углекислый газъ съ образованіемъ $\alpha\alpha_1$-дифенилпиридона. Если принять формулу II, т. е. разсматривать продуктъ взаимодѣйствія дегидробензоилуксусной кислоты съ амміакомъ, какъ амидъ, то амміачный остатокъ долженъ легко отщепляться соляной кислотой [5]); образовавшаяся, такимъ образомъ, дегидробензоилуксусная ки-

---

[1]) Lieb. Ann., **257**, 266 (*1890*).

[2]) П. Петренко-Критченко и Ив. Шеттле. Ж. Р. Х. О., **43**, 1194..

[3]) Замѣщеніе кислорода въ шестичленномъ гетероциклическомъ ядрѣ амміакомъ — фактъ уже давно извѣстный. Такъ, $\alpha\alpha$-дифенилпирондикарбоновый эфиръ съ амміакомъ даетъ соотвѣтствующее пиридонное производное; хелидановая кислота превращается амміакомъ въ пиридон-дикарбоновую кислоту.

[4]) Ber., **42**, 2021 (*1909*).

[5]) Амидъ дегидрацетовой кислоты, какъ и надо было ожидать, уже на холоду разлагается кислотой и щелочью на исходные компоненты.

слота въ условіяхъ опыта должна была бы далѣе превратиться въ $\alpha\alpha_1$-дифенилпиронъ[1]) —

```
        CO                                      CO
       /  \                                    /  \
     HC    CH.CO.C6H5          H2O           HC    CH.CO.C6H5
     ||    |                    →            ||    |                  →
 C6H5.C    CO                            C6H5.C    CO
       \  /                                  |     |
        O                                    OH    OH

          CO                                    CO
         /  \                                  /  \
       HC    C.COOH            — H2O         HC    C.COOH
       ||    ||                  →           ||    ||                 →
→  C6H5.C    C.C6H5                      C6H5.C    C.C6H5
       |     |                                 \  /
       OH    OH                                 O

                          CO
                         /  \
                       HC    CH
            — CO2      ||    ||
              →    C6H5.C    C.C6H5 ,
                         \  /
                          O
```

щелочью же — разложиться на бензойную и уксусную кислоты, ацетофенонъ и CO_2.

Формула же III легко объясняетъ образованіе $\alpha\alpha_1$-дифенил-пиридона и $\alpha\alpha_1$-дифенил-пиридон-монокарбоновой кислоты. Щелочь, напримѣръ, вызываетъ разрывъ ядра лактама дегидробензоилуксусной кислоты, при чемъ присоединяется одна частичка воды, а затѣмъ происходитъ изомеризація, аналогичная только что представленной:

```
        CO                                      CO
       /  \                                    /  \
     HC    CH.CO.C6H5         + H2O          HC    CH.CO.C6H5
     ||    |                    →            ||    |                  →
 C6H5 C    CO                            C6H5.C    CO
       \  /                                  |     |
        NH                                   NH2   OH

          CO                                    CO
         /  \                                  /  \
       HC    C.COOH            — H2O         HC    C.COOH
       ||    ||                  →           ||    ||                 .
→  C6H5.C    C.C6H5                      C6H5.C    C.C6H5
       |     |                                 \  /
       NH2   OH                                 NH
```

[1]) Можно было думать, что отщепившійся амміакъ въ солянокислой средѣ превращаетъ образовавшуюся дегидробензоилуксусную кислоту въ $\alpha\alpha_1$-дифенилпиридинъ. Это маловѣроятное предположеніе было все же провѣрено

Точно также протекаетъ реакція и съ соляной кислотой, только въ этомъ случаѣ отщепляется еще углекислый газъ и получается, стало быть, $\alpha\alpha_1$-дифенилпиридонъ.

Съ замѣной водороднаго атома у азота радикаломъ свойства производныхъ лактама нѣсколько мѣняется. Это обычное явленіе въ гомологичныхъ рядахъ, гдѣ первые члены обладаютъ особенностями, которыя отличаютъ ихъ отъ нижестоящихъ членовъ. Такъ, при замѣнѣ водорода у азота на метилъ получается соединеніе, которое щелочью не превращается въ соотвѣтствующую пиридон-карбоновую кислоту:

```
           CO                                  CO
          /  \                                /  \
       HC      CH.CO.C6H5                  HC      CH.CO.C6H5
       ||      |             H2O           ||      |
   C6H5.C      CO             →        C6H5.C      CO              →
          \  /                             |       |
         N.CH3                           NH.CH3    OH

              CO                                 CO
            /    \                              /  \
         HC        C.COOH                    HC      C.COOH
         ||        ||                        ||      ||
 →   C6H5.C        C.C6H5          →     C6H5.C      C.C6H5    .
         |         |                           \   /
       NH.CH3      OH                          N.CH3
```

Вмѣсто этого получается, повидимому, глубокій распадъ молекулы.

Соляная же кислота превращаетъ N-метил-лактанъ дигидробензоилуксусной кислоты въ пиридиновое производное, но не въ N-метилдифенилпиридонъ, какъ надо было ожидать, а въ $\alpha\alpha_1$-дифенилпиридонъ; стало быть, при замыканіи ядра отщепляется не вода, а метиловый спиртъ:

```
          CO                                   CO
         /  \                                 /  \
      HC      CH.CO.C6H5                   HC      CH.COOH          — CO2
      ||      |            + H2O           ||      |                  →
  C6H5.C      CO              →        C6H5.C      CO.C6H5          — CH3OH
         \  /                              |
        N.CH3                            NH.CH3

                                    CO
                                   /  \
                                HC      CH
                                ||      ||
                      →     C6H5.C      C.C6H5
                                   \  /
                                    NH
```

опытомъ. Дегидробензоилуксусная кислота нагрѣвалась въ солянокислой средѣ въ запаянной трубкѣ съ эквивалентнымъ количествомъ NH_4Cl. Однако и въ этомъ случаѣ получается дифенилпиронъ.

При замѣнѣ водорода при азотѣ на какой-либо другой изученный мною радикалъ получаются соединенія съ общими свойствами по отношенію къ щелочамъ и соляной кислотѣ. Во всѣхъ этихъ случаяхъ крѣпкій спиртовый растворъ KOH дѣйствуетъ такъ же, какъ и на N-метил-лактамъ дегидробензоилуксусной кислоты, т. е. вызываетъ распадъ молекулы. Съ крѣпкой соляной кислотой во всѣхъ этихъ случаяхъ вмѣсто соотвѣтствующихъ производныхъ дифенил-пиридона получается дифенил-пиридонъ, продуктъ изомеризаціи дегидробензоилуксусной кислоты [1]). Эту реакцію можно себѣ представить слѣдующимъ образомъ:

$$\begin{array}{ccc} & CO & \\ HC & & CH.CO.C_6H_5 \\ \| & & | \\ C_6H_5.C & & CO \\ & NR & \end{array} \xrightarrow{+H_2O} \begin{array}{ccc} & CO & \\ HC & & CH.COOH \\ \| & & | \\ C_6H_5\,C & & CO.C_6H_5 \\ | & & \\ NHR & & \end{array} \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{array}{ccc} & CO & \\ HC & & CH.COOH \\ \| & & | \\ C_6H_5.C & & CO.C_6H_5 \\ | & & \\ OH & & \end{array} \xrightarrow[-CO_2]{-H_2O} \begin{array}{ccc} & CO & \\ HC & & CH \\ \| & & \| \\ C_6H_5\,C & & C.C_6H_5 \\ & O & \end{array}.$$

Очень слабая соляная кислота и щелочь дѣйствуютъ на лактамъ дегидробензоилуксусной кислоты и всѣ его производныя совершенно иначе [2]). Такъ, послѣ двухчасоваго нагрѣванія на водяной банѣ лактама или какого-нибудь его производнаго со слабой водно-спиртовой соляной кислотой [на 0,5 гр. лактама бралъ 1 гр. соляной кислоты уд. в. 1,17] или со слабой спиртовой щелочью [на 0,5 гр. лактама бралъ 0,1 гр. KOH) получается въ хорошемъ выходѣ дегидробензоилуксусная кислота. Это странное на первый взглядъ обстоятельство можно просто объяснить слѣдующими простыми соображеніями. Дегидробензоилуксусная кислота построена по типу ацетоуксусной кислоты; послѣдняя же можетъ распадаться различнымъ образомъ при дѣйствіи кислотъ и щелочей въ зависимости отъ концентраціи

---

[1]) Эта своеобразная особенность списанныхъ производныхъ лактама дегидробензоилуксусной кислоты быть можетъ можно объяснить тѣмъ, что стойкость гетероциклическаго ядра значительно мѣняется, если съ азотомъ связаны углеродистые радикалы. A. Lipp, Ber., **38**, 2471 (*1905*).

[2]) Ber., **45**, 3229 (*1912*).

послѣднихъ. Естественно поэтому предположить, что при дѣйствіи слабыхъ щелочей и кислотъ ядро лактама и его производныхъ будетъ разрываться не между карбониломъ и имидной группой, какъ это имѣетъ мѣсто при нагрѣваніи съ крѣпкой кислотой и щелочью, а по другую сторону имидной группы. Въ этомъ случаѣ, какъ промежуточный продуктъ, получается амидъ кислоты, который сейчасъ же отщепляетъ амидный остатокъ, послѣ чего уже изъ образовавшейся оксикислоты выдѣляется вода съ образованіемъ кольца:

```
          CO                         CO                          CO
         /  \                       /  \                        /  \
      HC      CH.CO.C6H5         HC     CH.CO.C6H5           HC     CH.CO.C6H5
      ||      |           →      ||     |              →     ||     |            →
  C6H5.C      CO             C6H5.C     CO               C6H5.C     CO
         \  /                      |     |                    |      |
          NR                       OH    NHR                  OH     OH

                                   CO
                                  /  \
                               HC     CH.CO.C6H5
                        →      ||     |
                           C6H5.C     CO
                                  \  /
                                   O
```

Взаимное вытѣсненіе амміака и аминовъ изъ ядра дегидробензоилуксусной кислоты, замѣченное въ случаѣ лактама, N-метил- и N-фенил-лактама [1]), повторяется у всѣхъ изученныхъ мною производныхъ дегидробензоилуксусной кислоты [2]). Такъ, при дѣйствіи на лактамъ различными аминами получаются соотвѣтствующія аминныя производныя; наоборотъ, при дѣйствіи амміака на аминныя производныя дегидробензоилуксусной кислоты получается снова лактамъ. Сказанное можно изобразить такой схемой:

```
          CO                                   CO
         /  \                                 /  \
      HC      CH.CO.C6H5     CH3NH2        HC      CH.CO.C6H5     C6H5.NH2
      ||      |                ⇄           ||      |                ⇄
  C6H5.C      CO              NH3      C6H5.C      CO             CH3NH2
         \  /                                 \  /
          NH                                   N.CH3
```

[1]) П. Петренко-Критченко и Ив. Шеттле. Ж. Р. Х. О., **44**, 300 (*1912*).

[2]) Исключеніе представляетъ лишь семикарбазидное производное, о чемъ рѣчь впереди.

$$\rightleftarrows \begin{array}{c} CO \\ HC \quad CH.CO.C_6H_5 \\ \| \qquad | \\ C_6H_5.C \quad CO \\ N.C_6H_5 \end{array} \underset{C_6H_5NH_2}{\overset{(C_6H_5)_2NNH_2}{\rightleftarrows}} \begin{array}{c} CO \\ HC \quad CH.CO.C_6H_5 \\ \| \qquad | \\ C_6H_5.C \quad CO \\ N \\ | \\ N(C_6H_5)_2 \end{array} \text{ и т. д.}$$

Взаимное вытѣсненіе амміака и аминовъ изъ ядра дегидробензоилуксусной кислоты противорѣчитъ общепринятому взгляду на стойкость шестичленнаго азотистаго гетероциклическаго ядра. Еще въ 1908 году К. Бюловъ [1]) замѣтилъ вытѣсненіе толуидина фенилгидразиномъ изъ толуидиннаго производнаго дегидрацетовой кислоты и этотъ фактъ онъ приводитъ, между прочимъ, въ пользу того, что аминъ въ названной кислотѣ находится не въ ядрѣ, а въ боковой цѣпи. Онъ пишетъ: „...... Diese Reaktion würde nicht durchfürbar sein, wenn die primär auf die Dehydracetsäure einwirkende Base mit dem Anhydridsauerstoff des Pyronringes in Reaktion getreten wäre...... [2])“ Эта аргументація послѣ вышеприведенныхъ изслѣдованій теряетъ въ значительной мѣрѣ свою убѣдительность.

Представляло, конечно, большой интересъ прослѣдить, является ли вытѣсненіе амміака и аминовъ изъ ядра гетероциклическихъ соединеній общимъ явленіемъ, или въ случаѣ производныхъ лактама дегидробензоилуксусной кислоты мы имѣемъ дѣло съ исключительнымъ явленіемъ нестойкости гетероциклическаго ядра, вызванной специфическимъ вліяніемъ боковыхъ группъ. Попытки въ этомъ направленіи были сдѣланы въ нашей лабораторіи, давшія однако отрицательный результатъ. Такъ, Н. Цоневъ и П. Петренко-Критченко [3]) показали, что амміакъ и метиламинъ даже при продолжительномъ нагрѣваніи въ запаянной трубкѣ при 180° не вытѣсняютъ анилина изъ фенилметилацетилпиридонона:

$$\begin{array}{c} CO \\ HC \quad CH.CO\,CH_3 \\ \| \qquad | \\ CH_3.C \quad CO \\ N.C_6H_5 \end{array}$$

---

[1]) Ber., **41**, 4161 (*1908*).

[2]) E. Bernary тоже нашелъ случай вытѣсненія амина изъ боковой цѣпи. Онъ показалъ, что фенилгидразинъ вытѣсняетъ амміакъ изъ амида ацетилтетроновой кислоты. Ber., **43**, 1065 (*1910*).

[3]) Ж. Р. Х. О., **45**, 1092 (*1913*).

отличающагося отъ N-фенил-лактама дегидробензоилуксусной кислоты тѣмъ, что двѣ фенильныя боковыя группы послѣдняго замѣщены метильными.

Кромѣ того, въ лабораторіи же проф. П. Ив. Петренко-Критченко ассистентъ В. Ив. Штванъ [1]) пытался замѣнить аммiачный остатокъ въ $\alpha\alpha_1$-дифенилпиридондикарбоновомъ эфирѣ аминами, но и эти попытки не увѣнчались успѣхомъ [2]).

Экспериментальная часть.

Аммiачное прозводное [3]). Для полученія амміачнаго производнаго дегидробензоилуксусной кислоты нѣтъ необходимости прибѣгать къ нагрѣванію кислоты съ амміакомъ въ запаянной трубкѣ, какъ это дѣлалъ Файстъ. Совершенно достаточно облить дегидробензоилуксусную крѣпкимъ спиртовымъ амміакомъ. Спустя 2 — 3 дня начинаетъ выпадать лактамъ дегидробензоилуксусной кислоты. Т. пл. 276° съ медленнымъ разложеніемъ. При дальнѣйшемъ стояніи выпадаетъ еще нѣкоторое количество лактама. Выходъ очень хорошъ. Лактамъ дегидробензоилуксусной кислоты въ эфирѣ и лигроинѣ видимо не растворяется, въ тепломъ бензолѣ незначительно, въ горячемъ алкоголѣ трудно, въ тепломъ хлороформѣ довольно легко. Съ $FeCl_3$ даетъ слабо-желтую окраску.

Навѣска 0,1440 гр.: 0,3946 гр. CO_2, 0,0576 гр. H_2O.
„ 0,1620 гр.: 0,4408 гр. CO_2, 0,0685 гр. H_2O.
„ 0,1218 гр.: 5,2 куб. сант. N (22°; 760 мм.).
„ 0,1121 гр.: 4,7 куб. сант. N (21°; 750 мм.).

		C%	H%	N%
Для лактама $C_{18}H_{13}O_3N$.	Вычислено:	— 74,20;	— 4,51;	— 4,81.
	Найдено:	— 74,73;	— 4,44;	— 4,83.
	„	— 74,20;	— 4,69;	— 4,70.
Для дифенилпиридона (по Файсту)	Выч.:	— 82,5 ;	— 5,3 ;	— 5,68.

При нагрѣваніи лактама съ крѣпкой спиртовой щелочью на водяной банѣ въ теченіе 3—4 часовъ получается дифенилпиридонмонокарбоновая кислота, которую выдѣляютъ слѣдующимъ образомъ. Реакціонную смѣсь выпариваютъ до-суха и остатокъ растворяютъ въ водѣ. При подкисленіи соляной кислотой выпадаетъ искомая монокарбоновая кислота, которая послѣ кристал-

---

[1]) Работа эта не опубликована.

[2]) Въ ближайшее время я собираюсь произвести аналогичные опыты съ нѣкоторыми пирононными производными.

[3]) П. Петренко-Критченко и Ив. Шеттле. Ж. Р. Х. О., **43**, 1194 (*1911*).

лизаціи изъ уксусной кислоты плавится при 243°—245° съ разложеніемъ. Эта кислота почти не растворима во всѣхъ органическихъ растворителяхъ, кромѣ уксусной кислоты. Въ водномъ амміакѣ и содѣ она легко растворяется. Выходъ кислоты хорошъ.

Навѣска 0,1186 гр.: 5,2 куб. сант. N (22°,5; 760 мм.).

$C_{18}H_{13}O_3N$. Вычислено: N — 4,81%.
Найдено: „ — 4,95 „

Титрованіе дало слѣдующій результатѣ: для нейтрализаціи 0,1080 гр. кислоты потребовалось 3,7 куб. сант. $\frac{N}{10}$ КОН, теорія требуетъ — 3,7 куб. сант. $\frac{N}{10}$ КОН.

Кислоту съ такой же формулой описываетъ и Файстъ [1]), получившій ее инымъ путемъ. Однако, свойства кислоты Файста (т. пл. 237°—240°) и ея растворимость (кислота Файста въ водной содѣ и желѣзѣ не растворяется) отличаютъ ее рѣзко отъ только что описанной. Надо думать, что кислота Файста была не совсѣмъ чистая, что онъ впрочемъ и самъ допускаетъ.

При нагрѣваніи дифенилпиридонмонокарбоновой кислоты до ея точки плавленія (243° — 245°) происходитъ энергичное выдѣленіе CO_2. Когда выдѣленіе CO_2 прекратилось, оставшуюся бурую массу растворяютъ въ горячемъ бензолѣ, изъ котораго выпадаетъ продуктъ съ т. пл. 176° — 178°. Продуктъ этотъ, какъ и надо было ожидать, есть дифенилпиридонъ [2]). При пропусканіи тока HCl въ бензольный растворъ получается соляно-кислая соль съ т. пл. 249° — 253°. Изъ послѣдней былъ приготовленъ хлороплатинатъ, которой плавился при 218° — 221°.

Навѣска 0,1342 гр.: 0,0287 гр. Pt.

$[C_{17}H_{13}ON.HCl]_2 . PtCl_4$. Вычислено: Pt — 21,58%.
Найдено: „ — 21,38 „

Полученный дифенилпиридонъ обладаетъ и слабо-кислыми свойствами: онъ растворяется въ слабой щелочи, а при прибавленіи крѣпкаго воднаго раствора КОН выпадаетъ К-соль дифенилпиридона, которую въ аналитическомъ чистомъ видѣ получить трудно. Всѣ описанныя свойства находятся въ полномъ соотвѣтствіи со свойствами дифенилпиридона, уже раньше полученнаго П. Петренко-Критченко и мною [3]) другимъ путемъ.

---

[1]) Ber., **23**, 3734 (*1890*).
[2]) Ber., **42**, 2021 (*1909*).
[3]) l. c., стр. 2021.

Дифенилпиридонъ можно получить и непосредственно изъ лактама дегидробензоилуксусной кислоты. Лактамъ нагрѣваютъ съ крѣпкой HCl въ запаянной трубкѣ 3 часа при 135°—150°. По охлажденіи на стѣнкахъ трубки выпадаетъ бѣлый продуктъ—соляно-кислый дифенилпиридонъ (т. пл. 249° — 253°), изъ котораго амміакъ выдѣляетъ свободное основаніе — дифенилпиридонъ (т. пл. 176°—178°).

Навѣска 0,1173 гр.: 5,9 куб. сант. N (21°,8; 756 мм.).

$C_{17}H_{13}NO$. Вычислено: N — 5,67%.
Найдено: „ — 5,67 „

Для полнаго отождествленія полученнаго дифенилпиридона съ раньше описаннымъ и въ этомъ случаѣ былъ приготовленъ хлороплатинатъ (т. пл. 218° — 221°).

Навѣска 0,1091 гр.: 0,0230 гр. Pt.

$[C_{17}H_{13}NO.HCl]_2 . PtCl_4$. Вычислено: Pt — 21,58%.
Найдено: „ — 21,08 „

При нагрѣваніи лактама дегидробензоилуксусной кислоты со слабой щелочью или кислотой получается въ хорошемъ выходѣ дегидробензоилуксусная кислота. Опытъ производится слѣдующимъ образомъ: къ 0.5 гр. лактама въ спиртовой средѣ прибавляютъ 1,0 гр. водной HCl (уд. в. 1,17) и затѣмъ нагрѣваютъ 2 часа на водяной банѣ. По охлажденіи выпадаетъ въ хорошемъ выходѣ продуктъ съ т. пл. 173°, который азота не содержитъ. Въ маточномъ растворѣ находится еще нѣкоторое количество этого продукта, который можно извлечь, выпаривъ растворъ до-суха и перекристаллизовавъ остатокъ изъ спирта.

Навѣска 0,2130 гр.: 0,5763 гр. CO_2, 0.0824 гр. H_2O.

$C_{18}H_{12}O_4$. Вычислено: C% — 73,94; H% — 4,11.
Найдено: „ — 73,79; „ — 4,29.

Этотъ продуктъ со спиртовымъ NH_3 даетъ соединеніе съ т. пл. 276°, которое показываетъ всѣ свойства только что описаннаго лактама дегидробензоилуксусной кислоты.

0,5 гр. лактама нагрѣваютъ на водяной банѣ два часа съ 0,1 гр. KOH въ спиртовой средѣ. Затѣмъ растворъ выпариваютъ до-суха и остатокъ обливаютъ теплой водой. При подкисленіи выпадаетъ объемистый осадокъ, который послѣ кристаллизаціи изъ спирта плавится при 172°. Этотъ продуктъ азота не содержитъ и

со спиртовымъ амміакомъ даетъ лактамъ дегидробензоилуксусной кислоты [1]).

Метиламинное производное. Растертую дегидробензоилуксусную кислоту или ея лактамъ обливаютъ при комнатной температурѣ избыткомъ спиртоваго раствора метиламина, при чемъ постепенно получается кристаллическій продуктъ. Реакцію можно считать законченной, когда вся масса станетъ ясно-кристаллической, что обыкновенно бываетъ спустя 3 — 4 дня. Продуктъ этотъ послѣ нагрѣванія съ животнымъ углемъ кристаллизуется изъ спирта въ видѣ безцвѣтныхъ кристалловъ съ большимъ лучепреломленіемъ. Т. пл. его 188°. Очень легко растворяется въ холодномъ хлороформѣ, легко въ холодномъ бензолѣ; въ горячемъ лигроинѣ и эфирѣ очень незначительно; въ горячемъ алкоголѣ сравнительно легко. $FeCl_3$ даетъ лишь спустя нѣсколько часовъ красную окраску. Выходъ очень хорошъ.

Навѣска 0,20385 гр.: 0,5586 гр. CO_2, 0,10075 гр. H_2O.
„ 0,2100 гр.: 9,1 куб. сант. N (27°,5; 760 мм.).

$C_{19}H_{15}O_3N$. Вычислено: C% — 74,70; H% — 4,96; N% — 4,59.
Найдено: „ — 74,73; „ — 5,4 ; „ — 4,77.

Растертое метиламинное производное дегидробензоилуксусной кислоты было облито спиртовымъ амміакомъ. Спустя нѣсколько дней получается кристаллическій продуктъ, который плавится при 276°. Анализъ этого соединенія показываетъ, что получился лактамъ [2]).

Если метиламинное производное дегидробензоилуксусной кислоты нагрѣвать 2 — 3 часа въ запаянной трубкѣ съ крѣпкой соляной кислотой при 150°, то на стѣнкахъ трубки осѣдаетъ, повидимому, неоднородный продуктъ, который очищаютъ слѣдующимъ образомъ: сырой продуктъ растворяютъ въ минимальномъ количествѣ спиртоваго амміака и сейчасъ же приливаютъ большое количество воды. Выпавшій продуктъ кристаллизуютъ изъ бензола—т. пл. 176°—178°.

Навѣска 0,1805 гр.: 9,1 куб. сант. N (21°; 762 мм.).

$C_{17}H_{13}ON$. Вычислено: N — 5,67%.
Найдено: „ — 5,75 „

---

[1]) Такъ какъ во всѣхъ послѣдующихъ случаяхъ нагрѣваніе со слабой кислотой и щелочью, ведетъ къ образованію дегидробензоилуксусной кислоты, то въ дальнѣйшемъ этой реакціи я касаться больше не буду.

[2]) Такъ какъ взаимное вытѣсненіе амміака и аминовъ изъ ядра дегидробензоилуксусной кислоты наблюдается и во всѣхъ прочихъ случаяхъ, то объ этой реакціи я больше говорить не буду.

Продуктъ этотъ растворяется въ подкисленной водѣ и съ хлорной платиной даетъ хлороплатинатъ (т. пл. 218° — 221°).

Навѣска 0,1713 гр.: 0,0365 гр. Pt.

$[C_{17}H_{13}ON.HCl]_2 . PtCl_4$. Вычислено: Pt — 21,58%.
Найдено: „ — 21,30 „

Анализы и т. пл. хлороплатината, а также растворимость въ водныхъ щелочахъ полученнаго пиридоннаго производнаго доказываютъ, что при реакціи произошло отщепленіе метильной группы. Стало быть, и въ этомъ случаѣ образуется дифенилпиридонъ [1]).

При дѣйствіи крѣпкой щелочи можно было ожидать образованіе N-метилдифенилпиридонмонокарбоновой кислоты, получить которую, однако, не удалось. Вмѣсто этого происходитъ распадъ молекулы: въ реакціонной смѣси можно констатировать присутствіе бензойной кислоты, другіе же продукты распада не изслѣдовались.

Этиламинное производное. Дегидробензоилуксусную кислоту, ея лактамъ или N-метиллактамъ обливаютъ спиртовымъ растворомъ этиламина. Постепенно вся масса переходитъ въ растворъ. Спустя 7 — 8 дней растворъ выпариваютъ досуха и остатокъ растворяютъ въ горячемъ алкоголѣ, изъ котораго выпадаютъ красивые кристаллы съ т. пл. 172° — 173°. Этотъ продуктъ очень легко растворяется въ холодномъ хлороформѣ, довольно легко въ холодномъ бензолѣ и тепломъ алкоголѣ, очень мало въ горячемъ эфирѣ и лигроинѣ. Съ $FeCl_3$ окраски не даетъ. Выходъ очень хорошъ.

Навѣска 0,2016 гр.: 8,3 куб. сант. N (18°; 762 мм.).

$C_{20}H_{17}O_3N$. Вычислено: N — 4,39%.
Найдено: „ — 4,76 „

Если этиламинное производное нагрѣвать въ запаянной трубкѣ 2—3 часа при 150° съ крѣпкой соляной кислотой, то иногда на стѣнкахъ трубки, иногда же послѣ сгущенія выпадаетъ продуктъ, который послѣ кристаллизаціи изъ лигроина плавится при 139°. Получается безазотистое вещество — дифенилпиронъ.

Навѣска 0,1750 гр.: 0,5266 гр. CO_2, 0,0794 гр. H_2O.

$C_{17}H_{12}O_2$. Вычислено: C% — 82,22; H% — 4,88.
Найдено: „ — 82,06; „ — 5,04.

---

[1]) N-метилдифенилпиридонъ былъ полученъ въ лабораторіи проф. П. Ив. Петренко-Критченко инымъ путемъ. Его темп. пл. совпадаетъ съ темп. плав. дифенилпиридона, но отличается отъ послѣдняго тѣмъ, что не растворяется въ щелочахъ. Ж. Р. Х. О., **42**, 319 (*1910*).

При нагрѣваніи съ крѣпкой спиртовой щелочью молекула этиламиннаго производнаго, какъ и молекула N-метиллактама, испытываетъ глубокій распадъ [1]).

Пропиламинное производное. *Нормальный пропиламинъ.* Способъ образованія такой же, какъ и въ случаѣ этиламина. Изъ спирта получаются красивые кристаллы съ т. пл. 147°—147°,5. Этотъ продуктъ очень легко растворяется въ холодномъ хлороформѣ и бензолѣ, легко въ горячемъ алкоголѣ, эфирѣ и лигроинѣ. Съ $FeCl_3$ окраски не даетъ. Выходъ очень хорошъ.

Навѣска 0,1638 гр.: 6,3 куб. сант. N (15°; 753 мм.).

$C_{21}H_{19}O_3N$. Вычислено: N — 4,20%.
Найдено: „ — 4,44 „

Изопропиламинъ. Способъ полученія такой же, какъ и въ случаѣ нормальнаго пропиламина. Изъ спирта выпадаетъ красивый кристаллическій продуктъ съ т. пл. 180°. Изопропиламинное производное очень легко растворяется въ холодномъ хлороформѣ и бензолѣ, легко въ тепломъ эфирѣ, труднѣе въ горячемъ лигроинѣ и алкоголѣ. Съ $FeCl_3$ окраски не даетъ. Выходъ очень хорошъ.

Навѣска 0,1558 гр.: 5,7 куб. сант. N (17°; 760 мм.).

$C_{21}H_{19}O_3N$. Вычислено: N — 4,20%.
Найдено: „ — 4,24 „

Бутиламинное производное. Дегидробензоилуксусная кислота и ея производныя реагируютъ уже на холоду съ нормальнымъ бутиламиномъ, образуя въ хорошемъ выходѣ бутиламинное производное. Со вторичнымъ бутиламиномъ реакція протекаетъ не полностью: въ незначительномъ количествѣ получается соотвѣтствующее бутиламинное производное, главная же масса остается въ неизмѣнномъ видѣ. При нагрѣваніи на водяной банѣ реакція протекаетъ полностью и со вторичнымъ бутиламиномъ. Съ третичнымъ бутиламиномъ ни на холоду, ни при нагрѣваніи даже въ запаянной трубкѣ реакція не имѣетъ мѣста. Это постепенное уменьшеніе реакціонной способности при переходѣ отъ нормальнаго ко вторичному и третичному бутиламину находится въ полномъ соотвѣтствіи съ ученіемъ о „sterische Hinderung".

Нормальный бутиламинъ. Способъ образованія такой же, какъ и въ случаѣ этиламина. Изъ спирта получаются красивые кри-

[1]) Такъ какъ во всѣхъ послѣдующихъ случаяхъ нагрѣваніе съ крѣпкой HCl ведетъ къ образованію дифенилпирона, нагрѣваніе же съ крѣпкимъ KOH вызываетъ распадъ молекулы, то въ дальнѣйшемъ изложеніи этихъ реакцій я касаться не буду.

сталлы съ т. пл. 114°. Очень легко растворяется въ холодномъ хлороформѣ, эфирѣ и бензолѣ, нѣсколько труднѣе въ горячемъ алкоголѣ и лигроинѣ. Съ $FeCl_3$ окраски не даетъ. Выходъ очень хорошъ.

Навѣска 0,1375 гр.: 4,9 куб. сант. N (15°; 756 мм.).

$C_{22}H_{21}O_3N$. Вычислено: N — 4,03%.
Найдено: „ — 4,15 „

Вторичный бутиламинъ. Дегидробензоилуксусную кислоту или какое-нибудь ея производное нагрѣваютъ на водяной банѣ 3 часа со спиртовымъ растворомъ вторичнаго бутиламина. Затѣмъ растворъ выпариваютъ и остатокъ растворяютъ въ горячемъ алкоголѣ, изъ котораго выпадаютъ красивые кристаллы съ т. пл. 167°. Очень легко растворяется въ холодномъ хлороформѣ и бензолѣ; растворяется въ горячемъ алкоголѣ, эфирѣ и лигроинѣ. Съ $FeCl_3$ окраски не даетъ. Выходъ очерь хорошъ.

Навѣска 0,1352 гр.: 4,8 куб. сант. N (9°; 760 мм.).

$C_{22}H_{21}O_3N$. Вычислено: N — 4,03%.
Найдено: „ — 4,27 „

Изобутиламинъ. Способъ образованія такой же, какъ и въ случаѣ нормальнаго бутиламина. Изъ спирта красивые кристаллы съ т. пл. 146°. Очень легко растворяется въ холодномъ хлороформѣ и бензолѣ, растворяется въ горячемъ алкоголѣ и эфирѣ, въ горячемъ лигроинѣ очень незначительно. Съ $FeCl_3$ окраски не даетъ. Выходъ очень хорошъ.

Навѣска 0,2022 гр.: 7,3 куб. сант. N (16°; 750 мм).

$C_{22}H_{21}O_3N$. Вычислено: N — 4,03%.
Найдено: „ — 4,15 „

Амиламинное производное. *Нормальный амиламинъ.* Дегидробензоилуксусную кислоту или какое-нибудь ея производное обливаютъ избыткомъ спиртоваго раствора нормальнаго амиламина. Спустя 6—7 дней растворъ выпариваютъ на водяной банѣ и остатокъ обливаютъ теплой слабой соляной кислотой для удаленія избытка амиламина. Нерастворившаяся часть послѣ кристаллизаціи изъ спирта плавится при 118°. Очень легко растворяется въ холодномъ хлороформѣ, бензолѣ и эфирѣ, довольно легко въ горячемъ алкоголѣ и лигроинѣ. Съ $FeCl_3$ окраски не даетъ. Выходъ очень хорошъ.

Навѣска 0,1855 гр.: 6,2 куб. сант. N (10°; 756 мм.).

$C_{23}H_{23}O_3N$. Вычислено: N — 3,87%.
Найдено: „ — 3,98 „

Изоамиламинъ. Способъ образованія такой же, какъ и въ случаѣ нормальнаго амиламина. Изъ спирта получаются красивые кристаллы съ т. пл. 125—126°. Очень легко растворяется въ холодномъ хлороформѣ, бензолѣ и тепломъ эфирѣ, труднѣй въ горячемъ лигроинѣ и алкоголѣ. Съ $FeCl_3$ окраски не даетъ. Выходъ очень хорошъ.

Навѣска 0,2501 гр.: 8,5 куб. сант. N (14°; 758 мм.).

$C_{23}H_{23}O_3N$. Вычислено: N — 3,87%.
Найдено: „ — 3,99 „

Гептиламинное производное. Дегидробензоилуксусную кислоту или какое-нибудь ея производное нагрѣваютъ 3—4 часа на водяной банѣ съ избыткомъ спиртоваго раствора гептиламина. Далѣе поступаютъ такъ, какъ въ случаѣ амиламина. Изъ спирта красивые кристаллы съ т. пл. 83°—84°. Очень легко растворяется въ холодномъ хлороформѣ, эфирѣ, бензолѣ, алкоголѣ и тепломъ лигроинѣ, Съ $FeCl_3$ окраски не даетъ Выходъ очень хорошъ.

Навѣска 0,2306 гр.: 7,4 куб. сант. N (20°; 758 мм.).

$C_{25}H_{27}O_3N$. Вычислено: N — 3,59%.
Найдено: „ — 3,66 „

Аллиламинное производное. Способъ образованія такой же, какъ и въ случаѣ амиламина. Изъ спирта или лигроина получается очень красивый кристаллическій продуктъ съ т. пл. 143°—144°. Очень легко растворяется въ холодномъ хлороформѣ и бензолѣ; растворяется въ горячемъ эфирѣ, алкоголѣ и лигроинѣ. Съ $FeCl_3$ окраски не даетъ. Выходъ количественный, если для реакціи брать дегидробензоилуксусную кислоту; если же для реакціи пользоваться лактамомъ или его производными, то незначительная часть остается въ неизмѣнномъ видѣ.

Навѣска 0,2536 гр.: 9,8 куб. сант. N (23°; 762 мм.).

$C_{21}H_{17}O_3N$. Вычислено: N — 4,23%.
Найдено: „ — 4,36 „

Анилинное производное. Дегидробензоилуксусную кислоту, ея лактамъ или какое-нибудь аминное производное нагрѣваютъ въ спиртовой средѣ 3—4 часа на водяной банѣ съ избыткомъ анилина. Затѣмъ поступаютъ такъ, какъ въ случаѣ амиламина. Послѣ нагрѣванія съ животнымъ углемъ получаются изъ спирта желтые кристаллы съ т. пл. 203°—204°. Продуктъ этотъ легко растворяется въ холодномъ анилинѣ, хлороформѣ и тепломъ бензолѣ; въ эфирѣ и лигроинѣ почти не растворяется. Съ $FeCl_3$ даетъ

лишь спустя нѣсколько часовъ красное окрашиваніе. При раствореніи въ крѣпкой спиртовой щелочи появляется красное окрашиваніе. Выходъ очень хорошъ.

Навѣска 0,1631 гр.: 0,4699 гр. CO_2, 0,0747 гр. H_2O.
„ 0,2003 гр.: 7,0 куб. сант. N (23°,5; 756 мм.).

$C_{24}H_{17}O_3N$.	Вычислено:	C% — 78,43;	H% — 4,67;	N% — 3,81.
	Найдено:	„ — 78,51;	„ — 5,08;	„ — 3,90.

Бензиламинное производное. Способъ образованія такой же, какъ и въ случаѣ амиламина. Изъ спирта получаются красивые кристаллы съ т. пл. 172°—173°. Очень легко растворяется въ холодномъ хлороформѣ, легко въ тепломъ бензолѣ и довольно легко въ горячемъ алкоголѣ; очень незначительно растворяется въ горячемъ эфирѣ и лигроинѣ. Съ $FeCl_3$ окраски не даетъ. Выходъ очень хорошъ.

Навѣска 0,1925 гр.: 6,2 куб. сант. N (20°; 766 мм.).

$C_{25}H_{19}O_3N$.	Вычислено:	N — 3,67%.
	Найдено:	„ — 3,71 „

ω-Фенилэтиламинное производное. Способъ образованія такой же, какъ и въ случаѣ амиламина. Изъ спирта получается очень красивый кристаллическій продуктъ съ т. пл. 150°—150°,5. Очень легко растворяется въ холодномъ хлороформѣ и бензолѣ, легко въ тепломъ эфирѣ и алкоголѣ, очень мало въ горячемъ лигроинѣ. Съ $FeCl_3$ окраски не даетъ. Выходъ очень хорошъ.

Навѣска 0,2465 гр.: 7,7 куб. сант. N (18°; 758 мм.).

$C_{26}H_{21}O_3N$.	Вычислено:	N — 3,54%.
	Найдено:	„ — 3,59 „

Толуидинныя производныя. Реакція дегидробензоилуксусной кислоты съ толуидинами ведетъ къ образованію въ хорошемъ выходѣ соотвѣтствующихъ толуидинныхъ производныхъ дегидробензоилуксусной кислоты. Если же для реакціи брать лактамъ, то выходъ нѣсколько хуже.

о-Толуидинъ. Способъ образованія такой же, какъ и въ случаѣ анилина. Изъ спирта получаются золотисто-желтаго цвѣта маленькіе кристаллы съ т. пл. 200°—201°. Очень легко растворяется въ холодномъ хлороформѣ и бензолѣ, довольно легко въ горячемъ алкоголѣ, очень незначительно въ тепломъ эфирѣ и лигроинѣ. Съ $FeCl_3$ окраски же даетъ.

Навѣска 0,1726 гр.: 5,8 куб. сант. N (18°; 742 мм.).

$C_{25}H_{19}O_3N$. Вычислено: N — 3,67%.
Найдено: „ — 3,78 „

м-Толуидинъ. Способъ образованія такой же, какъ и въ случаѣ *о*-толуидина. Изъ спирта получаются азбестообразные кристаллы (въ формѣ тонкихъ иглъ) съ т. пл. 212° — 214°. Этотъ продуктъ очень легко растворяется въ холодномъ хлороформѣ и тепломъ бензолѣ, довольно легко въ горячемъ алкоголѣ, очень незначительно въ тепломъ эфирѣ и лигроинѣ. Съ $FeCl_3$ окраски не даетъ.

Навѣска 0,1776 гр.: 5,9 куб. сант. N (19°; 754 мм.).

$C_{25}H_{19}O_3N$. Вычислено: N — 3,67%.
Найдено: „ — 3,78 „

п-Толуидинъ. Способъ образованія и здѣсь такой же, какъ и въ случаѣ *о*-толуидина. Изъ спирта получается кристаллическій продуктъ съ т. пл. 202°—203°. Продуктъ очень легко растворяется въ холодномъ хлороформѣ и тепломъ бензолѣ, довольно легко въ горячемъ алкоголѣ и очень незначительно въ горячемъ лигроинѣ и эфирѣ. Съ $FeCl_3$ окраски не даетъ.

Навѣска 0,2365 гр.: 7,8 куб. сант. N (14°; 758 мм.).

$C_{25}H_{19}O_3N$. Вычислено: N — 3,67%.
Найдено: „ — 3,87 „

Нафтиламинныя производныя. Реакція дегидробензоилуксусной кислоты съ α- и β- нафтиламинами ведетъ къ образованію въ хорошемъ выходѣ соотвѣтствующихъ нафтиламинныхъ производныхъ. Если же для реакціи брать лактамъ и его производныя, то выходъ значительно хуже.

α-Нафтиламинъ. Способъ образованія такой же, какъ и въ случаѣ анилина. Изъ спирта получаются желтые кристаллы съ т. пл. 215°—216°. Очень легко растворяется въ холодномъ хлороформѣ и бензолѣ, трудно въ горячемъ алкоголѣ и почти не растворяется въ горячемъ лигроинѣ и эфирѣ. Съ $FeCl_3$ окраски не даетъ.

Навѣска 0,1965 гр.: 6,3 куб. сант. N (24°; 760 мм.).

$C_{28}H_{19}O_3N$. Вычислено: N — 3,35%.
Найдено: „ — 3,59 „

β-Нафтиламинъ. Способъ образованія такой же, какъ въ случаѣ α-нафтиламина. Изъ спирта получается кристаллическій продуктъ съ т. пл. 243° — 245°. Очень легко растворяется въ тепломъ хлороформѣ и бензолѣ, довольно трудно въ горячемъ алкоголѣ и почти не растворяется въ горячемъ лигроинѣ и эфирѣ. Съ $FeCl_3$ окраски не даетъ.

Навѣска 0,2009 гр.: 6,5 куб. сант. N (25°; 754 мм.).

$C_{28}H_{19}O_3N$. Вычислено: N — 3,35%.
Найдено: „ — 3,57 „

As-Дифенилгидразинное производное. Способъ образованія такой же, какъ и въ случаѣ анилина. Изъ спирта получаются золотисто-желтые кристаллы съ т. пл. 160° — 161° [при плавленіи становятся красноватаго цвѣта]. Очень легко растворяется въ холодномъ хлороформѣ, бензолѣ и тепломъ эфирѣ, довольно легко въ тепломъ алкоголѣ и значительно труднѣе въ горячемъ лигроинѣ. Съ $FeCl_3$ окраски не даетъ.

Навѣска 0,1080 гр.: 0,3116 гр. CO_2, 0,0485 гр. H_2O.
„ 0,1455 гр.: 8,0 куб. сант.[3] N (16°; 765 мм.).

$C_{30}H_{22}O_3N_2$. Вычислено: C% — 78,56; H% — 4,84; N% — 6,11.
Найдено: „ — 78,68; „ — 4,98; „ — 6,44.

Реакція съ семикарбазидомъ. (Вліяніе солеобразованія на ходъ нѣкоторыхъ реакцій). Семикарбазидное производное дегидробензоилуксусной кислоты приготовляютъ слѣдующимъ образомъ: 1 гр. солянокислаго семикарбазида растворяютъ въ минимальномъ количествѣ теплой воды и постепенно прибавляютъ 0,5 гр. KOH въ спиртовомъ растворѣ, причемъ большая часть образовавшагося KCl выпадаетъ.

Фильтратъ, содержащій въ растворѣ свободный семикарбазидъ, нагрѣваютъ на водяной банѣ 3 — 4 часа съ дегидробензоилуксусной кислотой или съ какимъ-нибудь производнымъ послѣдней. Затѣмъ выпариваютъ до-суха и остатокъ растворяютъ въ водной щелочи. При подкисленіи выпадаетъ объемистый продуктъ, который послѣ кристаллизаціи изъ спирта даетъ красивые кристаллы съ т. пл. 180° съ разлож. [при пл. становится краснаго цвѣта]. Въ тепломъ хлороформѣ, эфирѣ, бензолѣ и лигроинѣ видимо не растворяется; трудно растворяется въ горячемъ алкоголѣ. Съ $FeCl_3$ даетъ очень незначительную окраску. Выходъ хорошъ. Этому соединенію отвѣчаетъ формула.

```
            CO
          /    \
        HC      CH.CO.C6H5
        ||      |
   C6H5.C       CO
          \    /
            N
            |
            NH
            |
            CO
            |
            NH2
```

Навѣска 0,1352 гр.: 0,3242 гр. CO_2, 0,0559 гр. H_2O.
„ 0,1485 гр.: 16,0 куб. сант. N (23°; 762 мм.).

$C_{19}H_{15}N_3O_4$. Вычислено: C% — 65,29; H% — 4,33; N% — 12,03.
Найдено: „ — 65,39; „ — 4,59; „ — 12,17.

Такимъ образомъ, и семикарбазидъ обладаетъ способностью вытѣснять амміакъ и амины изъ ядра дегидробензоилуксусной кислоты.

Семикарбазидное производное обладаетъ ясно выраженными кислыми свойствами: оно довольно легко растворяется въ водномъ растворѣ KOH и Na_2CO_3. Рѣзко выраженныя кислыя свойства, способность, стало быть, со щелочами и азотистыми основаніями давать соли, вызываетъ нѣкоторыя особенности въ свойствахъ этого соединенія, которыя отличаютъ его отъ другихъ производныхъ дегидробензоилуксусной кислоты. Особенности эти касаются только тѣхъ случаевъ, когда употребляемый реагентъ обладаетъ щелочными свойствами и можетъ, слѣдовательно, давать солеобразное соединеніе съ семикарбазиднымъ производнымъ. Съ соляной кислотой какъ крѣпкой, такъ и слабой, реакція протекаетъ обычнымъ способомъ, т. е. съ крѣпкой HCl образуется дифенилпиронъ, со слабой же получается дегидробензоилуксусная кислота.

Крѣпкій растворъ спиртовой щелочи, который во всѣхъ разсмотрѣнныхъ выше случаяхъ, кромѣ лактама, производитъ распадъ молекулы, въ случаѣ семикарбазиднаго производнаго реагируетъ аналогично лактаму, отщепляя сперва карбаминовую кислоту.

```
        CO
      /    \
   HC       CH.CO.C6H5            ┌        CO                    ┐          CO
   ||        |                    │      /    \                  │        /    \
C6H5.C      CO                    │   HC       CH.CO.C6H5        │     HC       C.COOK
      \    /                      │   ||        |                │     ||       ||
        N                    →    │ C6H5.C     CO                ──→ C6H5.C     C.C6H5  →
        |                         │      \    /                  │      |        |
        NH                        │        N                     │      NH       OH
    ....|....                     │        |                     │      |
        CO                        └        NH2                   ┘      NH2
        |
        NH2

                    CO
                  .    .
               HC        C.COOK
               ||        ||
        →   C6H5.C       C.C6H5
                  \    /
                    N
                    |
                    NH2
```

Эта карбоновая кислота устойчива только въ видѣ соли, въ свободномъ состоянiи сейчасъ же отщепляетъ частицу воды на счетъ гидроксила карбоксильной группы и водорода аминной съ образованiемъ лактамнаго кольца:

```
          CO
         /  \
      HC      C.COOH                          CO
      ||      ||                             /  \
  C6H5.C      C.C6H5      — H2O          HC      C ——— CO
         \  /               →            ||      ||     |
          N                          C5H5.C      C.C6H5 |
          |                                 \  /        |
         NH2                                 N ———————— NH
```

2 гр. семикарбазиднаго производнаго нагрѣваютъ 3 — 4 часа на водяной банѣ съ крѣпкой спиртовой щелочью. Затѣмъ выпариваютъ до-суха и обливаютъ водой. При подкисленiи выпадаетъ объемистый продуктъ, который послѣ кристаллизацiи изъ лигроина плавится при 160° — 161°. Очень легко растворяется въ алкоголѣ, хлороформѣ, бензолѣ и эфирѣ, въ горячемъ лигроинѣ значительно труднѣе. Медленно растворяется въ амміакѣ, быстрѣе—въ водномъ KOH. Въ горячей содѣ растворяется очень медленно. Съ $FeCl_3$ даетъ тотчасъ темнофiолетовую окраску. Выходъ хорошъ.

Навѣска 0,1022 гр.: 0,2811 гр. CO_2, 0,0413 гр. H_2O.
„ 0,1682 гр.: 14,5 куб. сант. N (18°; 754 мм.).

$C_{18}H_{12}O_2N_2$.	Вычислено:	C% — 74,97;	H% — 4,20;	N% — 9,72.
	Найдено:	„ — 75,01;	„ — 4,49;	„ — 9,87.

Нагрѣванiе семикарбазиднаго производнаго съ очень слабой щелочью не ведетъ къ образованiю дегидробензоилуксусной кислоты, какъ это имѣло мѣсто во всѣхъ прочихъ случаяхъ. Вмѣсто этого получается въ очень незначительномъ количествѣ продуктъ съ т. пл. 161° (см. выше), главная же масса, повидимому, остается неизмѣненной.

Легкое взаимное вытѣсненiе амміака и аминовъ, которое наблюдалось во всѣхъ приведенныхъ выше примѣрахъ, въ случаѣ семикарбазиднаго производнаго не имѣетъ уже мѣста. Самъ семикарбазидъ, какъ мы видѣли, вытѣсняетъ амміакъ и амины изъ ядра дегидробензоилуксусной кислоты, но своего мѣста амміаку и аминамъ не уступаетъ [1]). И только фенилгидразинъ и

---

[1]) Даже при нагрѣванiи въ запаянной трубкѣ.

гидроксиламинъ вытѣсняютъ семикарбазидъ съ образованіемъ соединеній, о которыхъ рѣчь впереди.

Такимъ образомъ, на примѣрѣ семикарбазиднаго производнаго дегидробензоилуксусной кислоты удалось установить вліяніе солеобразованія на ходъ реакціи [1]).

Реакція со свободнымъ гидроксиламиномъ. Дегидробензоилуксусную кислоту или какое-нибудь ея производное обливаютъ избыткомъ свободнаго гидроксиламина [на 1,5 гр. лактама я бралъ 2,6 гр. $(NH_2OH)_2 . H_2SO_4$ + эквивалентное количество KOH]. Спустя 6 — 7 дней растворъ выпариваютъ до-суха и остатокъ обливаютъ теплой водой. При подкисленіи выпадаетъ объемистый продуктъ, который кристаллизуютъ изъ смѣси бензола и лигроина. Т. пл. его 151° — 152° (спустя нѣсколько минутъ наступаетъ незначительное разложеніе). Это соединеніе, которому я приписываю формулу

```
             CO
           /    \
        HC        CH . C . C6H5
        ||        |    ||
   C6H5.C        CO    N . OH       ,
           \    /
            N.OH
```

легко растворяется въ холодномъ алкоголѣ, хлороформѣ и тепломъ бензолѣ, толуолѣ и эфирѣ; въ лигроинѣ и въ водѣ очень незначительно. Съ $FeCl_3$ даетъ тотчасъ фіолетово-красную окраску. Выходъ очень хорошъ.

Навѣска 0,14825 гр.: 0,3674 гр. CO_2, 0,0615 гр. H_2O.
„ 0,12875 гр.: 0,3180 гр. CO_2, 0,0547 гр. H_2O.
„ 0,1382 гр.; 10,2 куб. сант. N (15°,5; 760 мм.).

		C%	H%	N%
$C_{18}H_{14}O_4N_2$.	Вычислено:	— 67,04;	— 4,38;	— 8,69.
	Найдено:	„ — 67,5 ;	„ — 4,60;	„ — 8,62.
	„	„ — 67,38;	„ — 4,63;	—

Это соединеніе, какъ и надо было ожидать, обладаетъ кислыми свойствами: легко растворяется въ амміакѣ и щелочахъ. Изъ раствора аммонійной соли $AgNO_3$ осаждаетъ Ag-соль, анализъ которой показываетъ, что въ молекулѣ находится два атома серебра.

---

[1]) На такое вліяніе обратилъ вниманіе и Э. Фишеръ. Ber., **31**, 3266 *(1898)*.

Навѣска 0,1520 гр.: 0,0611 гр. Ag.

$C_{18}H_{12}O_4N_2Ag_2$. Вычислено: Ag — 40,26%.
Найдено: „ — 40,19 „

Продуктъ этотъ выдерживаетъ нагрѣваніе съ соляной кислотой на водяной банѣ; при нагрѣваніи же въ запаянной трубкѣ происходитъ, повидимому, глубокій распадъ молекулы. Выдѣлить продукты распада не удалось.

Реакція съ солянокислымъ гидроксиламиномъ.

При нагрѣваніи въ водно-спиртовой средѣ равныхъ количествъ дегидробензоилуксусной кислоты или ея производныхъ и солянокислаго гидроксиламина на водяной банѣ въ теченіе 3—4 часовъ реакція протекаетъ въ двухъ направленіяхъ. При остываніи выпадаетъ въ незначительномъ количествѣ кристаллическій продуктъ съ т. пл. 218°. [Изъ 2 гр. N-фениллактама этого продукта получается 0,1 гр.]. Въ фильтратѣ находится главный продуктъ реакціи, который можно въ чистомъ видѣ получить слѣдующимъ образомъ: фильтратъ выпариваютъ до-суха и остатокъ обливаютъ теплой водой для удаленія избытка солянокислаго гидроксиламина. Оставшуюся часть нагрѣваютъ съ животнымъ углемъ и кристаллизуютъ изъ спирта. Т. пл. 193° съ разложеніемъ.

Первый продуктъ, которому я приписываю формулу

```
           CO
          /  \
      HC      C ===== C.C6H5
      ||      |       |
  C6H5.C      CO      |         ,
         \   /        |
           N ---------O
```

получается изъ бензола въ видѣ бѣлыхъ иглъ съ т. пл. 218°. Въ водныхъ щелочахъ не растворяется. Съ $FeCl_3$ окраски не даетъ.

Навѣска 0,1170 гр.: 0,3202 гр. CO_2, 0,0460 гр. H_2O.
„ 0,1460 гр.: 6,5 куб. сант. N (17°; 768 мм.).

$C_{18}H_{11}O_3N$. Вычислено: C% — 74,71; H% — 3,9; N% — 4,84.
Найдено: „ — 74,63; „ — 4,3; „ — 5,20.

При нагрѣваніи этого соединенія съ HCl въ запаянной трубкѣ происходитъ распадъ молекулы. При 3-хъ часовомъ же нагрѣваніи съ крѣпкой спиртовой щелочью на водяной банѣ происходитъ отщепленіе бензойной кислоты и получается соединеніе съ т. пл. 182°—183°. Эту реакцію можно изобразить слѣдующей схемой

$$
\begin{array}{ccccc}
 & CO & & & \\
 HC & & C & = & C.C_6H_5 \\
 \| & & | & & | \\
 C_6H_5.C & & CO & & | \\
 & N & - & - & O
\end{array}
\xrightarrow{H_2O}
\begin{array}{ccc}
 & CO & \\
 HC & & CH.CO.C_6H_5 \\
 \| & & | \\
 C_6H_5.C & & CO \\
 & N.OH &
\end{array}
\rightarrow
$$

$$
\rightarrow
\begin{array}{ccc}
 & CO & \\
 HC & & CH_2 \\
 \| & & | \\
 C_6H_5.C & & CO \\
 & N.OH &
\end{array}
+ C_6H_5.COOH
$$

Послѣднее соединеніе можно выдѣлить такимъ образомъ: послѣ нагрѣванія реакціонную смѣсь выпариваютъ до-суха и остатокъ обливаютъ довольно большимъ количествомъ воды. При подкисленіи выпадаетъ продуктъ [1]), который изъ лигроина кристаллизуется въ видѣ красивыхъ иглъ съ т. пл. 182 — 183°. Это соединеніе легко растворяется въ холодномъ хлороформѣ и алкоголѣ а также въ тепломъ бензолѣ и эфирѣ. Съ $FeCl_3$ даетъ незначительную окраску.

Навѣска 0,1881 гр.: 0,4492 гр. CO_2, 0,0784 гр. H_2O.
„ 0,1045 гр.: 6,8 куб. сант. N (18°; 757 мм.).

$C_{11}H_9O_3N$.	Вычислено:	C% — 64,99;	H% — 4,47;	N% — 6,96.
	Найдено:	„ — 65,12;	„ — 4,63;	„ — 7,40.

Соединеніе это обладаетъ кислыми свойствами: растворяется въ амміакѣ и щелочахъ. Изъ воднаго раствора аммонійной соли при прибавленіи $AgNO_3$ выпадаетъ Ag-соль, анализъ который показываетъ, что въ молекулѣ находится одинъ атомъ серебра.

Навѣска 0,1534 гр.: 0,0533 гр. Ag.

$C_{11}H_8O_3NAg$.	Вычислено:	Ag — 34,80%.
	Найдено:	„ — 34,74 „

Кромѣ того, это соединеніе, повидимому, даетъ съ уксуснымъ ангидридомъ ацетильное производное, которое, однако, очень легко разлагается уже водой съ образованіемъ исходнаго вещества.

Второй продуктъ, которому я приписываю формулу

---

[1]) При сгущеніи раствора выпадаетъ бензойная кислота, которая послѣ кристаллизаціи была анализирована. Послѣ возгонки плавл. 121° — 122°.

```
              CO
             /  \
   HO.N          C —— C.C6H5
     |           ||      ||
C6H5.C           C       N
      \\        / \     /
          CH         O
```

легко растворяется въ тепломъ бензолѣ, эфирѣ и алкоголѣ; въ лигроинѣ почти не растворяется. Съ $FeCl_3$ даетъ тотчасъ темно-голубую окраску. Т. пл. 193° съ разложеніемъ. Выходъ хорошъ.

Навѣска 0,2140 гр.: 0,5591 гр. CO_2, 0,0830 гр. H_2O.
„ 0,1538 гр.: 0,4013 гр. CO_2, 0,0593 гр. H_2O.
„ 0,2380 гр.: 18,5 куб. сант. N (18°,4, 752 мм.).
„ 0,1816 гр.: 14,3 куб. сант. N (18°, 766 мм.).

$C_{18}H_{12}O_3N_2$.	Вычислено:	С% — 71,02;	Н% — 3,98;	N% — 9,21.
	Найдено:	„ — 71,25;	„ — 4,30;	„ — 8,86.
	„	„ — 71,16;	„ — 4,28;	„ — 9,16.

Это соединеніе показываетъ кислыя свойства: легко растворяется въ амміакѣ и теплой щелочи. При охлажденіи выпадаетъ К-соль съ т. разл. 232°—233°. Изъ раствора аммонійной соли $AgNO_3$ осаждаетъ Ag-соль, анализъ которой показываетъ, что въ молекулѣ находится одинъ атомъ серебра.

Навѣска 0,1543 гр.: 0,0406 гр. Ag.

$C_{18}H_{11}O_3N_2Ag$.	Вычислено:	Ag — 26,24%.
	Найдено:	„ — 26,31 „

Кромѣ того, изъ этого соединенія было приготовлено ацетильное производное. Продуктъ съ т. разл. 193° нагрѣваютъ на масляной банѣ съ избыткомъ уксуснаго ангидрида одинъ часъ при 150°. При прибавленіи къ остывшему раствору холодной воды выпадаетъ желтое вещество, которое послѣ кристаллизаціи изъ спирта пл. при 178°. Съ $FeCl_3$ окраски не даетъ.

Навѣска 0,1653 гр.: 0,4196 гр. CO_2, 0,0638 гр. H_2O.
„ 0,1404 гр.: 10,2 куб. сант. N (16°,5; 756 мм.).

$C_{20}H_{14}O_4N_2$.	Вычислено:	С% — 69,32;	Н% — 4,08;	N% — 8,09.
	Найдено:	„ — 69,22;	„ — 4,28;	„ — 8,40.

Продуктъ съ т. разл. 193° нагрѣвалъ въ запаянной трубкѣ съ крѣпкой HCl одинъ часъ при 170° и два часа при 120°. По охлажденіи выдѣляется α-фенацилъ-γ-фенилизоксазолъ, образованіе котораго можно объяснить слѣдующей схемой:

```
            CO
           /  \
HO.N           C —— C.C6H5                 HOOC.        C.C6H5   — CO2
   |           ||   ||          →                        ||   ||            →
C6H5.C         C    N                 C6H5.C.CH2.C          N     — NH2OH
      \\      / \  /                                 ||       \   /
        CH        O                               NOH          O

                                   HC —— C.C6H5
                                   ||      ||
            →   C6H5.CO.CH2.C        N
                                        \   /
                                          O
```

Изъ лигроина красивые кристаллы съ т. пл. 90°. Легко растворяется въ тепломъ алкоголѣ и бензолѣ; въ щелочахъ очень незначительно. Съ $FeCl_3$ окраски не даетъ. Выходъ хорошъ.

Навѣска 0,1961 гр.: 0,5585 гр. CO_2, 0,0928 гр. H_2O.
„ 0,1320 гр: 0,3749 гр. CO_2, 0,0623 гр. H_2O.
„ 0,1923 гр.: 9,6 куб. сант. N (18°; 751 мм).
„ 0,1557 гр.: 7,7 куб. сант. N (19°; 757 мм.).

$C_{17}H_{13}O_2N$.	Вычислено:	$C\%$ — 77,53;	$H\%$ — 4,99;	$N\%$ — 5,32.
	Найдено:	„ — 77,62;	„ — 5,25;	„ — 5,69.
	„	„ — 77,45;	„ — 5,24;	„ — 5,66.

Это соединеніе даетъ при трехъ часовомъ нагрѣваніи съ равнымъ количествомъ гидроксиламина въ хорошемъ выходѣ оксимъ, который выдѣляютъ слѣдующимъ образомъ: послѣ нагрѣванія водноспиртовый растворъ выпариваютъ до-суха и остатокъ обливаютъ водой для удаленія избытка солянокислаго гидроксиламина. Оставшаяся часть послѣ кристаллизаціи изъ спирта плавится при 148°. Очень легко растворяется въ тепломъ эфирѣ и хлороформѣ. Съ $FeCl_3$ окраски не даетъ.

Навѣска 0,1520 гр.: 0,4094 гр. CO_2, 0,0687 гр. H_2O.
„ 0,1193 гр.: 10,5 куб. сант. N (18°,5; 757 мм.).

$C_{17}H_{14}O_2N_2$.	Вычислено:	$C\%$ — 73,32;	$H\%$ — 5,08;	$N\%$ — 10,07.
	Найдено:	„ — 73,45;	„ — 5,02;	„ — 10,10.

Съ фенилгидразиномъ получить соотвѣтствующій гидразонъ не удалось. Вмѣсто этого происходитъ гладкое превращеніе изоксазоловаго производнаго въ соотвѣтствующе пиразоловое, 1 гр. α-фенацил-γ-фенилизоксазола нагрѣваютъ съ 1,5 гр. $C_6H_5NH . NH_2 . HCl$ въ спиртовой средѣ на водяной банѣ 3 часа. Затѣмъ выпариваютъ до-суха и остатокъ обливаютъ нѣсколько разъ теплой водой для удаленія избытка реактива. Промытый осадокъ послѣ кристаллизаціи изъ спирта плавится при 169°. Очень

легко растворяется въ холодномъ хлороформѣ и тепломъ бензолѣ; въ лигроинѣ очень незначительно. Это превращеніе можно себѣ представить слѣдующимъ образомъ

$$\begin{array}{rcl} & HC - C.C_6H_5 & \\ & \| \quad\quad \| & \\ C_6H_5.CO.CH_2.C & \quad\quad N & \\ & \diagdown \; \diagup & \\ & O & \end{array} \xrightarrow{H_2O} \begin{array}{rcl} & HC - C.C_6H_5 & \\ & \| \quad\quad \| & \\ C_6H_5.CO.CH_2.C & \quad\quad N & \\ | & \quad\quad | & \\ OH & \quad\quad OH & \end{array} \xrightarrow{C_6H_5.NH.NH_2}$$

$$\rightarrow \begin{array}{rcl} & HC - C.C_6H_5 & \\ & \| \quad\quad \| & \\ C_9H_5.CO.CH_2.C & \quad\quad N & \\ | & \quad\quad | & \\ OH & \quad\quad NH.C_6H_5 & \end{array} \xrightarrow{-H_2O} \begin{array}{rcl} & HC - C.C_6H_5 & \\ & \| \quad\quad \| & \\ C_6H_5.CO.CH_2.C & \quad\quad N & \\ & \diagdown \; \diagup & \\ & N.C_6H_5. & \end{array}$$

Навѣска 0,1316 гр.: 0,3947 гр. CO_2, 0,0651 гр. H_2O.
„ 0,1426 гр: 10,7 куб. сант. N (20°; 750 мм.).

$C_{23}H_{18}N_2O$.	Вычислено:	C% — 81,60;	H% — 5,37;	N% — 8,28.
	Найдено:	„ — 81,79;	„ — 5,49;	„ — 8,47.

При окисленіи α-фенацил-γ-фенилизоксазола получается γ-фенил-изоксазол-α-карбоновая кислота.

$$\begin{array}{rcl} & HC - C.C_6H_5 & \\ & \| \quad\quad \| & \\ C_6H_5.CO.CH_2.C & \quad\quad N & \\ & \diagdown \; \diagup & \\ & O & \end{array} \rightarrow \begin{array}{rcl} & HC - C.C_6H_5 & \\ & \| \quad\quad \| & \\ HOOC.C & \quad\quad N & \\ & \diagdown \; \diagup & \\ & O & \end{array} + C_6H_5.COOH.$$

Изоксазоловое производное растворяютъ въ большомъ количествѣ ацетона, которому прибавляютъ 3—4 капли KOH; къ ацетонному раствору приливаютъ небольшими порціями растворъ марганцово-кислаго калія [на 1 гр. изоксазоловаго производнаго я бралъ 2 гр. марганцовокаліевой соли]. Реакціонную смѣсь выпариваютъ до-суха, обливаютъ довольно большимъ объемомъ теплой воды и отфильтровываютъ отъ нерастворимыхъ минеральныхъ частей. При подкисленіи медленно выпадаетъ искомая кислота, которая послѣ кристаллизаціи изъ воды плавится при 177°—178°. Кислота бѣлаго цвѣта, легко растворима въ холодномъ алкоголѣ, бензолѣ и тепломъ лигроинѣ.

Навѣска 0,11155 гр.: 0,2590 гр. CO_2, 0,0380 гр. H_2O.
„ 0,1737 гр.: 11,4 куб. сант. N (16°; 756 мм.).

$C_{10}H_7O_3N$.	Вычислено:	C% — 63,45;	H% — 3,73;	N% — 7,41.
	Найдено:	„ — 63,32;	„ — 3,78;	„ — 7,61.

Кислота эта была титрована $\frac{N}{10}$-растворомъ KOH.

Для нейтрализаціи 0,1832 гр. кислоты пошло 9,4 куб. сант. $\frac{N}{10}$ KOH. По теоріи требуется 9,6 куб. сант. $\frac{N}{10}$ KOH.

Если подкисленный водный растворъ сгустить до небольшого объема, то выдѣляется бензойная кислота, которая послѣ кристаллизаціи изъ воды плавится при 122°.

Навѣска 0,1384 гр.: 0,3494 гр. CO_2, 0,0634 гр. H_2O.

$C_7H_6O_2$.	Вычислено:	C°/₀ — 68,79;	H°/₀ — 4,96.
	Найдено:	„ — 68,85;	„ — 5,08.

Реакція съ фенилгидразиномъ [1]). Дегидробензоилуксусная кислота или производныя послѣдней легко реагируютъ съ солянокислымъ и со свободнымъ фенилгидразиномъ, при чемъ и въ томъ и въ другомъ случаѣ получается одинъ и тотъ же продуктъ. Дегидробензоилуксусную кислоту нагрѣваютъ 3—4 часа на водяной банѣ въ спиртовой средѣ съ избыткомъ фенилгидразина. Затѣмъ выпариваютъ до-суха и остатокъ тщательно промываютъ горячей, подкисленной водой для удаленія избытка фенилгидразина. Оставшуюся массу кристаллизуютъ изъ спирта— т. пл. 268—269°. Анализъ показываетъ, что съ одной молекулой дегидробензоилуксусной кислоты реагируютъ двѣ молекулы фенилгидразина съ выдѣленіемъ 3 частицъ воды. По аналогіи съ продуктомъ взаимодѣйствія дегидробензоилуксусной кислоты съ $NH_2OH.HCl$ и дегидрацетовой кислоты съ $C_6H_5NH.NH_2.HCl$ [2]) этому соединенію надо приписать формулу:

```
                    CO
                  /    \
     C6H5.NH.N          C —— C.C6H5
            |           ||      ||
       C6H5.C           C       N
              \\      /   \    /
                 CH        N.C6H5
```

Этотъ продуктъ трудно растворяется въ алкоголѣ и хлороформѣ, очень незначительно въ лигроинѣ и эфирѣ. При раствореніи въ спиртовой щелочи появляется красная окраска. Съ $FeCl_3$ окраски не даетъ. Выходъ очень хорошъ.

Навѣска 0,1721 гр.: 0,4972 гр. CO_2, 0,0797 гр. H_2O.
„ 0,1686 гр.: 18,2 куб. сант. N (20°,5; 762 мм.).

$C_{30}H_{22}N_4O$.	Вычислено:	C°/₀ — 79,24;	H°/₀ — 4,9;	N°/₀ — 12,33.
	Найдено:	„ — 78,78;	„ — 5,1;	„ — 12,36.

---

[1]) Перкину не удалось выдѣлить въ чистомъ видѣ продуктъ взаимодѣйствія дегидробензоилуксусной кислоты съ фенилгидразиномъ. Soc. **47**, 280, 287 *(1885)*.

[2]) E. Bernary. Ber., **43**, 1070 *(1910)*.

Это соединенiе выдерживаетъ продолжительное нагрѣванiе въ запаянной трубкѣ съ HCl и KOH. При нагрѣванiи же выше 200° происходитъ обугливанiе.

Реакцiя съ гидразиномъ. Реакцiя дегидробензоил-уксусной кислоты и ея производныхъ протекаетъ аналогично реакцiи съ фенилгидразиномъ. Опытъ производится точно такъ же, какъ и въ случаѣ фенилгидразина. Изъ спирта получается красивый кристаллическiй продуктъ съ т. пл. 280°—281°.

```
                 CO
               /    \
        H2N.N        C —— C.C6H6
          |          ||    ||
       C6H5.C        C     N
            \\      / \   /
              CH        NH
```

Соединенiе это въ хлороформѣ, бензолѣ и эфирѣ почти не растворяется. Въ водномъ KOH нѣсколько растворяется, угольная же кислота снова осаждаетъ его. Съ $FeCl_3$ даетъ тотчасъ темно-коричневую окраску.

Навѣска 0,1085 гр.: 0,2848 гр. CO_2, 0,0477 гр. H_2O.
" 0,1942 гр.: 31,5 куб. сант. N (16°,5; 752 мм.).
" 0,1173 гр.: 18,1 куб. сант. N (12°, 770 мм.).

$C_{18}H_{14}N_4O$.	Вычислено:	C% — 71,47;	H% — 4,67;	N% — 18,54.
	Найдено:	" — 71,58;	" — 4,88;	" — 18,66.
	"	—	—	" — 18,56.

Это соединенiе выдерживаетъ продолжительное нагрѣванiе съ KOH и HCl.

При нагрѣванiи дегидробензоилуксусной кислоты въ запаянной трубкѣ со спиртовымъ растворомъ гидразина R. v. Rotenburg [1]) получилъ 3-фенилпиразолонъ (5). Не смотря на многочисленные опыты, произведенные мною при различныхъ условiяхъ [мѣнялась продолжительность нагрѣванiя, температура и количество гидразина], мнѣ не удалось получить даже слѣдовъ 3-фенилпиразолона (5). Вмѣсто этого во всѣхъ опытахъ я получалъ опять-таки соединенiе съ т. пл. 280°—281°.

Реакцiи, протекающiя при нагрѣванiи въ запаянной трубкѣ.

Реакцiя съ амміакомъ. При нагрѣванiи дегидробензоил-уксусной кислоты съ большимъ избыткомъ амміака въ запаянной трубкѣ получается лактамъ дегидробензоилуксусуной

---

[1]) Ber., **27**, 790 *(1894)*.

кислоты [1]). Реакція протекаетъ иначе, если пользоваться меньшимъ количествомъ амміака. Къ 3 гр. дегидробензоилуксусной кислоты или какого-нибудь производнаго послѣдней приливаютъ 8 гр. крѣпкаго спиртоваго NH_3, нѣсколько разбавляютъ спиртомъ и нагрѣваютъ при 135°—150° въ теченіе 3 часовъ. На другой день на стѣнкахъ трубки выдѣляется бѣлый кристаллическій продуктъ, который оказался углекислымъ аммоніемъ. Изъ фильтрата выпадаетъ въ очень незначительномъ количествѣ продуктъ, который послѣ кристаллизаціи изъ спирта плавится при 244—245°. Реакцію эту можно изобразить такой схемой:

```
          CO                                CO
        /    \                            /    \
      HC      CH.CO.C6H5                HC      CH2
      ||      |            NH3          ||      |        + C6H5.COOH.
   C6H5.C     CO           -->       C6H5.C     CO
        \    /                            \    /
         O,NR                               NH
```

Продуктъ этотъ очень легко растворяется въ холодномъ хлороформѣ и тепломъ бензолѣ, довольно легко въ тепломъ алкоголѣ; въ тепломъ эфирѣ и лигроинѣ очень незначительно. Съ $FeCl_3$ окраски не даетъ.

Навѣска 0,1240 гр.: 0,3212 гр. CO_2, 0,0555 гр. H_2O.
„ 0,1034 гр.: 7,1 куб. сант. N (24°,5; 760 мм.).

$C_{11}H_9O_2N$.	Вычислено:	С% — 70,55;	Н% — 4,85;	N% — 7,48.
	Найдено:	„ — 70,64;	„ — 4,97;	„ — 7,67.

Продуктъ этотъ нѣсколько растворяется въ теплой HCl, щелочь же снова осаждаетъ его. Выдерживаетъ нагрѣваніе съ кислотой и щелочью. Гидраксиламинъ, фенилгидразинъ и амины на него не дѣйствуютъ; стало быть, при отсутствіи боковой бензольной группы стойкость молекулы увеличивается и вытѣсненіе аммiачнаго остатка изъ ядра больше не имѣетъ мѣста.

Р е а к ц і я съ м е т и л а м и н о м ъ. 4 гр. дегидробензоилуксусной кислоты или лучше ея лактама [2]) нагрѣваютъ съ 14 гр. 33% спиртоваго раствора метиламина въ запаянной трубкѣ при 135°—150° въ теченіе 3 часовъ. Затѣмъ растворъ выпариваютъ; остается смолистая масса, изъ которой горячій лигроинъ извлекаетъ продуктъ, плавящійся послѣ второй кристаллизаціи изъ

---

[1]) Лактамъ дегидробензоилуксусной кислоты, какъ мы уже видѣли, образуется и на холоду.

[2]) Можно съ успѣхомъ пользоваться и другими производными дегидробензоилуксусной кислоты.

лигроина при 116°—118°. Эту реакцію можно изобразить такой схемой:

```
          CO                                  CO
         /  \                                /  \
      HC      CH.CO.C6H5    + H2O         HC      CH.CO.C6H5    4CH3NH2
      ||      |               →           ||      |               →
   C6H5.C     CO                       C6H5.C     CO
         \   /                                |      |
        O,(NR)                                OH     OH
                                             (NHR)

                          CO
                         /  \
                      HC      C = C . C6H5
                      ||      |   |
                      ||      |   NHCH3
            →         ||      |
                      ||      |  /NHCH3
               C6H5 . C       C
                      |       |  \NHCH3
                 NH.CH3       OH
```

Этотъ продуктъ очень легко растворяется въ холодномъ алкоголѣ, хлороформѣ и бензолѣ, легко въ тепломъ эфирѣ, труднѣе въ горячемъ лигроинѣ. Очень незначительно растворяется въ теплой водѣ и очень легко въ HCl. Съ $FeCl_3$ даетъ тотчасъ темно-синюю окраску. Выходъ хорошъ.

Навѣска 0,1490 гр.: 0,3815 гр. CO_2, 0,0965 гр. H_2O.
„ 0,1520 гр.: 0,3873 гр. CO_2, 0,1026 гр. H_2O.
„ 0,1309 гр.: 16,4 куб. сант. N (14°; 758 мм.).

$C_{22}H_{28}O_2N_4$.	Вычислено:	C% — 69,42;	H% — 7,43;	N% — 14,73.
	Найдено:	„ — 69,82;	„ — 7,19;	„ — 14,70.
	„	„ — 69,49;	„ — 7,50;	—

Опредѣленіе молекулярнаго вѣса дало слѣдующій результатъ:

Навѣска 0,1855 гр.; бензола 19,564 гр.; пониженіе точки замерзанія — 0°,128.

$C_{22}H_{28}O_2N_4$.	Вычислен. мол. вѣс.	— 380,3.
	Найдено „ „	— 370,3.

Продуктъ съ т. пл. 116° — 118° реагируетъ съ NH_2OH и $C_6H_5NH.NH_2$. 1 гр. этого продукта обливаютъ избыткомъ спиртоваго раствора NH_2OH (1,7 гр.). Спустя 6—7 дней растворъ выпариваютъ до-суха и остатокъ обливаютъ горячей водой. При подкисленіи воднаго раствора выпадаетъ желтый осадокъ, который послѣ кристаллизаціи изъ смѣси бензола и лигроина плавится при 151° — 152°. Съ $FeCl_3$ даетъ темно-красную окраску. Эту реакцію можно изобразить слѣдующимъ образомъ:

```
          CO                              ┌          CO              ┐¹)
        /    \                            │        /    \            │
     HC        C = C . C6H5               │     HC        CH . C . C6H5
     ||        |   |                      │     ||        |        ||       — 2CH3NH2
     ||        |   NH.CH3      NH2OH      │     ||        |        N.OH        →
     ||        |  /NH.CH3        →        │     ||        |  NH.CH3  │
  C6H5.C       C<                         │  C6H5.C       C<         │
     |         |  \NH.CH3                 │     |         |  \NH.CH3 │
   CH3.NH      OH                         └   NH.OH       OH         ┘

                         CO
                       /    \
                    HC        CH . C . C6H5
                    ||        |        ||
              →     ||        |        N.OH
                 C9H5.C       CO
                       \    /
                        N.OH
```

Навѣска 0,2350 гр.: 0,5790 гр. CO_2, 0,0972 гр. H_2O.

„ 0,1244 гр.: 9,4 куб. сант.; N (12°,5, 750 мм.).

$C_{18}H_{14}O_4N_2$.	Вычислено:	C% — 67,04;	H% — 4,38;	N% — 8,69.
	Найдено:	„ — 67,19;	„ — 4,59;	„ — 8,82.

Это соединеніе даетъ серебряную соль.

Навѣска 0,1355 гр.: 0,0543 гр. Ag.

$C_{18}H_{12}O_4N_2Ag_2$.	Вычислено:	Ag — 40,26%.
	Найдено:	„ — 40,07 „

1 гр. продукта съ т. пл. 116° — 118° нагрѣваютъ съ 1,5 гр. $C_5H_5NH.NH_2.HCl$ въ спиртовой средѣ на водяной банѣ въ теченіе $2^1/_2$ часовъ. Затѣмъ растворъ выпариваютъ до-суха и остатокъ обливаютъ большимъ количествомъ горячей воды для удаленія избытка $C_6H_5NH.NH_2.HCl$. Тщательно промытый осадокъ послѣ кристаллизаціи изъ лигроина плавится при 137° — 138° (коричневыя друзы). Реакція эта протекаетъ точно такъ же, какъ и въ случаѣ гидроксиламина и ведетъ, слѣдовательно, къ образованію соединенія съ формулой:

---

¹) Не исключена, конечно, возможность образованія промежуточнаго соединенія съ формулой:

```
            CO
          /    \
       HC        CH . C . C6H5
       ||        |        ||
       ||        |        N.OH
       ||        |   /NH.OH
    C6H5.C       C<
       |         |   \NH.OH  .
     NH.OH       OH
```

```
          CO
         /  \
      HC      CH . C . C6H5
      ||      |    |
      ||      |    N.NH.C6H5
      ||      |
 C6H5.C       CO
         \  /
          N
          |
          NH.C6H5
```

Этотъ продуктъ очень легко растворяется въ холодномъ хлороформѣ, бензолѣ, тепломъ эфирѣ и алкоголѣ, въ горячемъ лигроинѣ труднѣе. При раствореніи въ спиртовой щелочи даетъ красноватое окрашиваніе. Выходъ хорошъ.

Навѣска 0,1242 гр.: 0,3484 гр. CO_2, 0,0592 гр. H_2O.
„ 0,1193 гр.: 12,5 куб. сант. N (11°; 746 мм.).

$C_{30}H_{24}N_4O_2$. Вычислено: C% — 76,22; H% — 5,13; N% — 11,86.
Найдено: „ — 76,50; „ — 5,29; „ — 12,2.

Реакція съ этиламиномъ. 4 гр. дегидробензоилуксусной кислоты или лучше ея лактама нагрѣваютъ въ запаянной трубкѣ съ 14 гр. 33% спиртоваго раствора этиламина при 135° — 150° въ теченіе 3 часовъ. Затѣмъ растворъ выпариваютъ до-суха; остается смолистая масса, изъ которой горячій лигроинъ извлекаетъ кристаллическій продуктъ, плавящійся послѣ 2-ой кристаллизаціи изъ лигроина при 92° — 94°. Этому соединенію я приписываю формулу:

```
          CO
         /  \
      HC      C == C . C6H5 ¹)
      ||      |    |
      ||      |    NH.C2H5
      ||      |   NH.C2H5
      ||      |  /
 C6H5.C       C
      |       |  \
      |       |   NH.C2H5
 C2H5.NH      OH
```

Продуктъ этотъ очень легко растворяется въ холодномъ хлороформѣ, алкоголѣ, эфирѣ и бензолѣ; въ горячемъ лигроинѣ гораздо труднѣе; въ HCl растворяется очень легко. Съ $FeCl_3$ даетъ тотчасъ темную окраску. Выходъ хорошъ.

---

[1]) Реакція протекаетъ такъ же, какъ и съ метиламиномъ.

Навѣска 0,1084 гр.: 0,2850 гр. CO_2, 0,0839 гр. H_2O.
„ 0,1709 гр.: 19,4 куб. сант. N (18°,5; 768 мм.).

$C_{26}H_{36}O_2N_4$. Вычислено: С% — 71,49; Н% — 8,33; N% — 12,84.
Найдено: „ — 71,70; „ — 8,59: „ — 13,22.

Опредѣленіе молекулярнаго вѣса дало слѣдующій результатъ:

Навѣска 0,1852 гр.; бензола 17,545 гр.; пониженіе точки замерз. — 0°,117.

$C_{26}H_{36}O_2N_4$. Вычисл. мол. вѣсъ — 436,4.
Найд. „ „ — 451,0.

Съ гидроксиламиномъ и фенилгидразиномъ этотъ продуктъ даетъ такія же соединенія, какъ и соотвѣтствующее метиламинное производное, что доказывается совпаденіемъ точекъ плавленія и анализомъ.

Попытки получить соединенія тетрааминнаго типа съ другими аминами не увѣнчались успѣхомъ. Съ пропиламиномъ и бензиламиномъ, напримѣръ, при нагрѣваніи въ запаянной трубкѣ получаются соединенія очень богатыя азотомъ. Такъ, для тетрааминнаго типа въ случаѣ бензиламина по теоріи требуется азота 8,18%, найдено не N 11,97%. Эта категорія соединеній пока ближе же изслѣдовалась, такъ что въ настоящее время я не имѣю еще возможности высказаться на счетъ ихъ строенія.

Реакція съ диметиламиномъ. На холоду диметиламинъ не реагируетъ съ дегидробензоилуксусной кислотой. При нагрѣваніи же въ запаянной трубкѣ получается продуктъ, который отвѣчаетъ формулѣ:

```
            CO
           /  \
        HC      C == C . C6H5
        ||      |    |
        ||      |    N(CH3)2
   C6H5.C       CO
        |       |
  N(CH3)2   N(CH3)2
```

3 гр. дегидробензоилуксусной кислоты или какого-нибудь ея производнаго нагрѣваютъ въ запаянной трубкѣ съ 10 гр. 33% спиртоваго раствора диметиламина при 135°—150° въ теченіе 3 часовъ. На другой день выпадаетъ бѣлоснѣжный продуктъ, который послѣ кристаллизаціи изъ бензола плавится при

218°—219°. [Изъ 3 гр. лактама получается 0,7 гр. этого продукта]. Легко растворяется въ холодномъ хлороформѣ и тепломъ бензолѣ, нѣсколько растворяется въ горячемъ алкоголѣ, эфирѣ и лигроинѣ. Въ горячей водѣ и щелочи не растворяется, въ соляной кислотѣ растворяется очень легко. Съ $FeCl_3$ окраски не даетъ.

Навѣска 0,1305 гр.: 0,3526 гр. CO_2, 0,0881 гр. H_2O.
„ 0,1624 гр.: 14,9 куб. сант. N (15°,5; 753 мм.).

$C_{24}H_{29}O_2N_3$. Вычислено: C% — 73,60; H% — 7,48; N% — 10,74.
Найдено: „ — 73,68; „ — 7,50; „ — 10,62.

При пропусканіи тока HCl въ бензольный растворъ продуктъ съ т. пл. 218°—219° получается солянокислая соль, которая плавится при 228°—230° съ разложеніемъ. Хлорная платина даетъ съ растворомъ этой соли хлороплатинатъ:

Навѣска 0,1554 гр.: 0,2490 гр, CO_2, 0,0658 гр. H_2O.
„ 0,0856 гр.: 4,7 куб. сант. N (21°; 756 мм.).
„ 0,1682 гр.: 0,0333 гр. Pt.

$[C_{24}H_{29}O_2N_3]_3.4HCl.2PtCl_4$. Вычисл.: C%—43,33; H%—4,40; N%—6,32; Pt%—19,58.
Найдено: „ —43,69; „ —4,70; „ —6,21; „ —19,80.

Продуктъ этотъ съ гидроксиламиномъ, фенилгидразиномъ и аминами не вступаетъ въ реакцію. Выдерживаетъ нагрѣваніе со слабой кислотой и щелочью. При нагрѣваніи же въ запаянной трубкѣ съ соляной кислотой реакція протекаетъ согласно слѣдующей схемѣ:

```
            CO                                          CO
          /    \                                      /    \
       HC        C ══ C . C6H5                     HC        CH . CO . C6H5
       ‖         |    |                            ‖         |
       ‖         |    N(CH3)2   — (CH3)2NH         ‖         |             — C6H5.COOH
       ‖         |                 →               ‖         |                 →
  C6H5.C         CO                           C6H5.C         CO
       |         |                                 |         |
  N(CH3)2   N(CH3)2                           N(CH3)2   N(CH3)2

                                CO
                              /    \
                           HC        CH2
                   →       ‖         |
                      C6H5.C         CO
                           |         |
                      N(CH3)2   N(CH3)2
```

2 гр. продукта съ т. пл. 218° нагрѣваютъ съ крѣпкой HCl въ запаянной трубкѣ 3 часа при 120—125°. На другой день выпадаетъ продуктъ, который въ сыромъ видѣ плавится 90—95°. Это солянокислый диметиламинъ. Изъ фильтрата щелочь осаждаетъ продуктъ, который послѣ кристаллизаціи изъ лигроина

плавится при 208°—210°. Очень легко растворяется въ холодномъ хлороформѣ, легко въ горячемъ бензолѣ, труднѣе въ горячемъ лигроинѣ; въ горячемъ эфирѣ и алкоголѣ очень незначительно; въ соляной кислотѣ очень легко.

Навѣска 0,1545 гр.: 0,3922 гр. CO_2, 0,1099 гр. H_2O.
„ 0,1445 гр.: 13,9 куб. сант. N (25°; 756 мм.).

$C_{15}H_{20}O_2N_2$.	Вычислено:	C°/₀ — 69,17;	H°/₀ — 7,76;	N°/₀ — 10,76.
	Найдено:	„ — 69,23;	„ — 7,90;	„ — 10,66.

Изъ этого продукта былъ приготовленъ хлороплатинатъ, анализъ котораго далъ слѣдующій результатъ.

Навѣска 0,1014 гр.: 0,0212 гр. Pt.
„ 0,1858 гр.: 10,2 куб. сант. N (16°; 752 мм.).

$[C_{15}H_{20}O_2N_2]_2 \cdot 2HCl.PtCl_4$.	Вычислено:	Pt°/₀ — 20,98;	N°/₀ — 6,02.
	Найдено:	„ — 20,94;	„ — 6,33.

Реакція съ діэтиламиномъ. Діэтиламинъ на холоду тоже не реагируетъ съ дегидробензоилуксусной кислотой и ея производными. При нагрѣваніи же въ запаянной трубкѣ при 140° — 150° съ большимъ избыткомъ діэтиламина [на одну мол. лактама — 8 мол. амина] происходитъ, вѣроятно, распадъ молекулъ и получается въ плохомъ выходѣ смѣсь различныхъ веществъ, раздѣлить которыя очень трудно, въ виду чего эти продукты не изслѣдовались. При нагрѣваніи лактама съ меньшимъ количествомъ діэтиламина [на одну мол. лактама — 3 — 4 мол. амина] лишь при 110°—120° главная масса лактама остается въ неизмѣнномъ видѣ, незначительная же часть лактама даетъ дегидробензоилуксусную кислоту. Въ послѣднемъ случаѣ, стало быть, діэтиламинъ дѣйствуетъ, какъ слабая щелочь.

Съ дифениламиномъ дегидробензоилуксусная кислота не реагируетъ ни на холоду, ни при нагрѣваніи въ запаянной трубкѣ.

Одесса.
10 февраля 1915 г.

Изъ химической лабораторіи Технологическаго Института Императора Николая I.

О присоединеніи водорода къ ацетиленовымъ производнымъ.

5. О гидрированіи тетраэтилбутиндіола.

Ю. С. Залькинда и Н. К. Быстрякова.

Тетраэтилбутиндіолъ былъ сперва полученъ Ж. И. Іоцичемъ [1]. Мы готовили его слѣдующимъ образомъ. Къ полученному обычнымъ способомъ изъ 24 гр. магнія, 109 гр. бромистаго этила, 250 куб. сант. сухого эфира и ацетилена раствору димагній-дибромацетилена мы прибавляли по каплямъ въ теченіе 4 часовъ смѣсь 86 гр. діэтилкетона и 160 куб. сант. сухого эфира. Реакція велась при постоянномъ механическомъ размѣшиваніи; охлажденіе ледяной водой оказалось излишнимъ. Полученная сѣраго цвѣта загустѣвшая смѣсь оставалась стоять 5 дней; причемъ во избѣжаніе окисленія въ колбу по временамъ пропускался ацетиленъ. Затѣмъ затвердѣвшая масса перенесена была въ ледяную воду; по мѣрѣ разложенія магніеваго производнаго осторожно прибавлялась сѣрная кислота (50 гр. сѣрной кислоты и 150 куб. сант. воды). Образовавшійся гликоль повторно извлекался эфиромъ, и вытяжка сушилась плавленнымъ поташомъ. По отгонкѣ эфира оставалась кристаллическая масса, перегонявшаяся при 13 мм. при 110° — 115°. Лучше, однако, очищать гликоль кристаллизаціей сперва изъ эфира, а затѣмъ изъ воднаго спирта. Темп. плавл. 77°—78°,5 [2]. Выходъ, считая на совершенно чистый гликоль, 25 гр. (28% теоретическаго).

$$2\,\begin{matrix}C_2H_5\diagdown\\ \quad\rangle CO\\ C_2H_5\diagup\end{matrix} + BrMgC \equiv CMgBr \rightarrow \begin{matrix}C_2H_5\diagdown\\ \quad\rangle COH\\ C_2H_5\diagup\end{matrix} - C \equiv C - \begin{matrix}\diagup C_2H_5\\ COH\\ \diagdown C_2H_5\end{matrix}$$

Гидрированіе велось въ аппаратѣ, описанномъ уже однимъ изъ насъ [3]. Первые же опыты показали, что тетраэтилбутиндіолъ принадлежитъ къ числу трудно присоединяющихъ водородъ гли-

---

[1]) Ж. Р. Х. О., **38**, 656 *(1906)*.

[2]) Ж. И. Іоцичъ даетъ температуру плавленія въ 73° и температуру кипѣнія 140° — 141°, при 20 мм.

[3]) Ж. Р. Х. О., **45**, 1875 *(1913)*.

колей. Приходилось брать больше катализатора, чѣмъ для тетраметилбутиндіола, а реакція все же шла медленно, особенно подъ конецъ. Мы приведемъ сперва результаты опытовъ гидрированія съ платиновой чернью, до предѣльнаго гликоля. Какъ и въ указанной выше работѣ мы обозначаемъ черезъ T-температуру, t-время въ минутахъ отъ начала опыта, B-барометрическое давленіе, H_4-объемъ водорода, отвѣчающій присоединенію 4 атомовъ его (въ куб. с.), поглощенной за время отъ начала опыта, %-проценты прореагировавшаго гликоля, k-константу мономолекулярной реакціи.

Опытъ № 1. Ацетиленоваго гликоля 1,98 гр. (0,01 гр.—молекулы), платины 0,3 гр., эфира 40 куб. сант., $T = 19°$, $B = 753$ мм., $H_4 = 492$ куб. сант.

t	V	%	k	t	V	%	k
5	218	44,31	0,051	35	406	94,71	0,036
10	272	55,28	0,035	40	486	98,78	0,048
15	320	65,04	0,030	45	488	99,18	0,046
20	366	74,39	0,030	50	490	99,59	0,048
25	402	81,71	0,030	55	491	99,80	0,049
30	438	89,02	0,032	60	492	100	

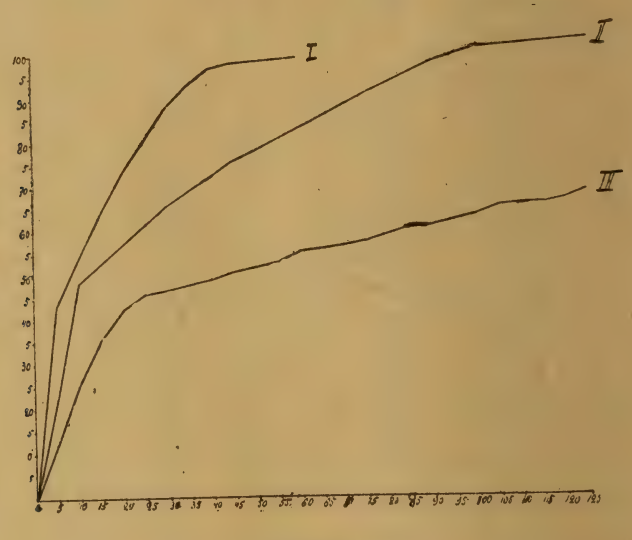
Опытъ № 2. Ацетиленоваго гликоля 0,01 гр.—молек., эфира 40 куб. сант., платины 0,1 гр., $T = 19°$, $B = 760,5$ мм., $H_4 = 488$ куб. сант.

t	V	%	k	t	V	%	k
5	110	22,54	0,022	50	382	78,28	0,013
10	212	43,44	0,024	60	408	83,61	0,013
15	256	52,46	0,022	70	436	89,34	0,014
20	280	57,38	0,019	80	456	93,44	0,015
25	300	61,48	0,017	90	476	97,54	0,018
30	320	65,57	0,015	95	483	98,98	0,021
35	338	69,26	0,015	100	492	100,8	
40	356	72,95	0,014	105	494	101,2	

Опытъ № 3. Ацетиленоваго гликоля 0,99 гр. (0,005 гр.—молек.), эфира 20 куб. сант., платины 0,03 гр., $T = 18°$, $B = 763$ мм., $H_2 = 242$ куб. сант.

t	V	%	k	t	V	%	k
5	30	12,40	0,012	100	156	64,46	0,0045
10	62	25,62	0,013	120	164	67,77	0,0041
15	88	36,36	0,012	140	174	71,90	0,0039
20	104	42,97	0,011	160	186	76,86	0,0040
25	110	45,45	0,011	200	204	84,30	0,0040
30	114	47,11	0,0092	240	220	90,91	0,0043
35	117	48,35	0,0082	280	230	95,04	0,0046
40	120	49,59	0,0074	310	236	97,52	0,0058
50	126	52,06	0,0064	330	240	99,17	0,0062
60	134	55,37	0,0058	340	242	100	
80	144	59,50	0,0049	360	244.		

Ходъ этихъ трехъ опытовъ въ общемъ имѣетъ тотъ же характеръ: большая скорость и соотвѣтственно большія величины для k до присоединенія 50% водорода (особенно въ 3 опытѣ, при маломъ количествѣ платины); затѣмъ постепенное замедленіе гидрированія. Послѣ того, какъ присоединилось 90% водорода, величины k начинаютъ расти; но здѣсь уже сказывается вліяніе дальнѣйшаго возстановленія — въ предѣльный спиртъ. Эта послѣдняя реакція идетъ весьма медленно, а потому и вліяніе ея сказывается только тогда, когда первоначальная реакція совсѣмъ близка къ концу. Отмѣтимъ, что константа скорости падаетъ



Діаграмма 1.

лишь немногимъ медленнѣе, чѣмъ количество катализатора: для первыхъ пяти минутъ мы имѣемъ для k отношеніе, 4,25 : 1,63 : 1, а для платины (приведенной къ 0,01 гр.—молек. гликоля) 5 : 1,67 : 1. Результаты этихъ опытовъ нанесены на діаграмму 1, гдѣ кривыя №№ I, II, III отвѣчаютъ опытамъ 1, 2, 3. По оси абсциссъ нанесено время въ минутахъ, по оси ординатъ — $\%H_4$. Уже эти опыты, это паденіе величины для k, показываютъ, что мы имѣемъ дѣло съ гликолемъ, трудно возстановляющимся. И когда катализаторомъ былъ взятъ коллоидальный палладій, то эта трудность присоединенія водорода выступила еще яснѣе, какъ можно видѣть изъ приводимыхъ ниже опытовъ.

Въ этихъ таблицахъ обозначенія тѣ же, что раньше. H_2 —

количество водорода въ куб. сант., отвѣчающее 2 атомамъ, увеличенное еще на 5 куб. сант. на каждые 10 мгр. палладія, k — константа мономолекулярной реакціи.

Опытъ № 4. Ацетиленоваго гликоля 1,98 гр. (= 0,01 гр.—молек.), спирта 30 куб. сант., палладія 10 мгр. $T = 18°$, $B = 753{,}5$ мм., $H_2 = 250$ куб. сант.

t	V	%	k
5	126	50,40	0,061
10	216	86,40	0,087
15	236	94,40	0,083
20	238	95,20	0,066
25	240	96,0	0,056
40	242	96,82	0,037
60	244	97,60	0,027
80	246	98,40	0,022
100	248	99,20	0,021
125	250	100	

Опытъ № 5. Тѣ же количества гликоля и спирта, палладія 0,02 гр., $T = 19°$, $B = 754$ мм., $H_2 = 254$ куб. сант.

t	V	%	k
5	128	50,39	0,061
10	208	81,89	0,074
15	236	92,91	0,077
20	238	93,70	0,060
25	239	94.10	0,049
40	241	94,88	0,032
55	243	95,67	0,025
75	249	98,03	0,023
100	251	98,82	0,019

Опытъ № 6. Тѣ же количества гликоля и спирта, палладія 0,03 гр., $T = 19°$, $B = 759$ мм., $H_2 = 259$ куб. сант.

t	V	%	k
5	144	55,60	0,071
10	225	86,87	0,089
15	243	93,82	0,081
20	246	94,98	0,065
25	249	96,14	0,057
30	250	96,52	0,049
45	252	97,30	0,035
65	254	98,07	0,026
85	256	98,84	0,023
105	257	99,23	0,020
125	258	99,61	0,019

Опытъ № 7. Тѣ же количества гликоля и спирта, палладія 0,005 гр., $T = 19°$, $B = 756,5$ мм., $H_2 = 245$ куб. сант.

t	V	%	k
5	60	24,48	0,024
10	98	40,00	0,022
15	118	48,16	0,019
20	128	52,24	0,016
30	140	57,14	0,012
40	150	61,22	0,010
50	155	63,26	0,0087
60	160	65,30	0,0077
80	168	68,57	0,0065
100	176	71,83	0,0055
125	186	75,93	0,0049
145	192	78,37	0,0046

За позднимъ временемъ опытъ былъ пріостановленъ. За ночь (безъ встряхиванія) поглотилось 28 куб. сант. водорода, для оставшихся 35 куб. сант. понадобилось вести реакцію при встряхиваніи еще 370 мин.

Такимъ образомъ, здѣсь получается значительно иная картина, чѣмъ при тетраметилбутиндіолѣ. Оказывается, скорость реакціи мало мѣняется, беремъ ли 0,01 гр. палладія или втрое больше. При 0,01 гр., 0,02 гр. и 0,03 гр. палладія величины k остаются до присоединенія 90% водорода постоянными и приблизительно одинаковыми: 0,041, 0,040 и 0,044. Здѣсь, значитъ, нѣтъ и рѣчи о пропорціональности между скоростью реакціи и количествомъ катализатора. При дальнѣйшемъ же пониженіи количества палладія, съ 0,01 гр. до 0,005 скорость реакціи понижается весьма замѣтно. Притомъ реакція все болѣе замедляется, такъ что величины для k падаютъ уже послѣ 50% реакціи, тогда какъ при опытахъ №№ 4, 5 и 6 мы имѣли до 90% величины, возрастающія для k какъ и при тетраметилбутиндіолѣ. Весьма вѣроятно, что это отсутствіе вліянія количества катализатора на скорость реакціи, замѣчающееся при опытахъ 4, 5 и 6, зависитъ отъ того, что взятый ацетиленовый гликоль сильнѣе дѣйствуетъ задерживающимъ образомъ, чѣмъ тетраметилбутиндіолъ. На это же указываетъ и то замедленіе реакціи, которое и при опытахъ 4, 5 и 6 наблюдается послѣ 90%. Прекращеніе вліянія количества катализатора на скорость реакціи извѣстно и при нѣкоторыхъ ферментативныхъ процессахъ, — такъ при большихъ количествахъ пепсина [1]). По-

[1]) G. Woker, Die Katalyse, стр. 152 (Штутгартъ, *1910*).

добное же явленіе, по крайней мѣрѣ, сильное уменьшеніе вліянія количества фермента, можно подмѣтить въ слѣдующей серіи опытовъ Г. Таммана надъ расщепленіемъ салицина (3,007 гр. въ 100 куб. сант. воды) эмульсиномъ [1]) (ϑ-время въ часахъ, числа—проценты расщепленнаго салицина):

Эмульсинъ въ граммахъ.	$\vartheta = 45$	$\vartheta = 93$
0,250	96,5	98
0,125	96,5	97,5
0,0625	97,0	100,2
0,0312	93,8	95,1
0,0156	85,8	92,1
0,0078	61,8	73,8
0,0039	35,1	51,5
0,0019	16,8	28,3.

Чѣмъ меньше фермента, тѣмъ яснѣе вліяніе его количества; въ верхнихъ рядахъ таблицъ оно почти исчезаетъ.

Въ упомянутой выше работѣ одного изъ насъ съ П. В. Пищиковымъ показано, что причиной замедленія реакціи можетъ служить и слишкомъ сильная концентрація. Чтобы посмотрѣть, находились ли въ этихъ условіяхъ и наши опыты, мы провели гидрированіе, уменьшивъ концентрацію вдвое.

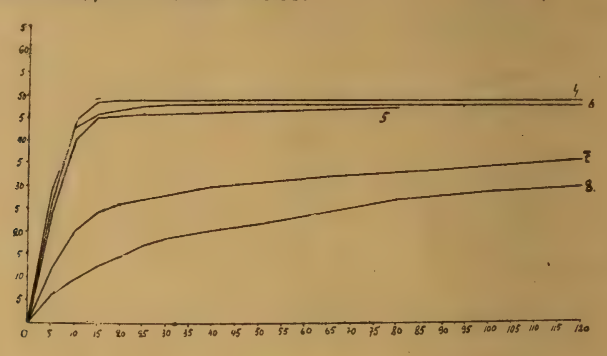
Опытъ № 8. 0,99 гр. гликоля (0,005 гр.—молекулы), 0,005 гр. палладія, 30 куб. сант. спирта. $B = 754$ мм., $T = 18°$, $H_2 = 122$ куб. сант.

t	V	%	k
5	16	13,11	0,0122
10	24	19,67	0,0095
15	30	24,59	0,0082
20	36	29,51	0.0076
30	46	37,70	0,0068
40	50	40,98	0,0057
50	56	45,90	0,0053
60	60	49,18	0,0049
80	68	55,74	0,0044
100	74	60,65	0,0040
120	78	63,93	0,0037.

Мы видимъ, что здѣсь реакція идетъ еще медленнѣе, и притомъ паденіе величинъ для k начинается съ самаго начала гидрированія. Результаты этихъ опытовъ нанесены на діаграмму 2-ую, гдѣ №№ кривыхъ отвѣчаютъ №№ опытовъ. Чтобы оттѣнить разницу въ характерѣ дѣйствія платины и палладія, мы приведемъ

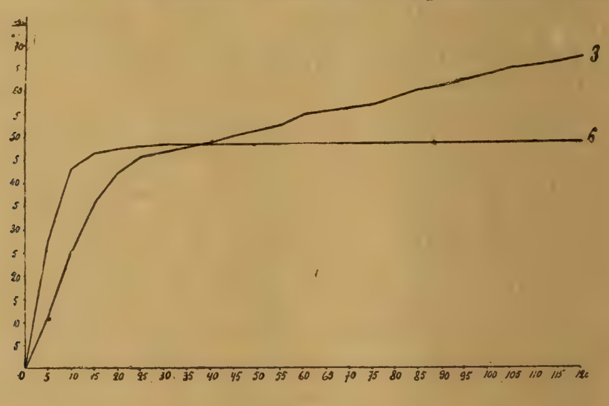
[1]) Zeitschr. Phys. Chem., **18**, 438 *(1895)*.

діаграмму третью, гдѣ мы имѣемъ кривую 3 (опытъ съ минимальнымъ количествомъ платины и кривую 6 (максимальное количество палладія). Рѣзкость перелома при палладіи по сравненію съ платиной видна вполнѣ ясно.



Діаграмма 2.

Переходя къ описанію продуктовъ гидрированія, замѣтимъ, что изолированіе ихъ велось обычнымъ способомъ. Послѣ гидрированія съ платиной и присоединенія 4 атомовъ водорода, эфирный растворъ декантировался и профильтровывался. По испареніи эфира получились влажные игольчатые кристаллы бѣлаго цвѣта



Діаграмма 3.

и пріятнаго запаха. Влажность и запахъ, повидимому, обусловливались присутствіемъ небольшой примѣси окиси, которая образовалась отщепленіемъ воды отъ предѣльнаго гликоля. Послѣ нѣсколькихъ кристаллизацій изъ легко кипящаго петролейнаго эфира получены были кристаллы безъ всякаго запаха, плавившіеся при 66° — 67,5°.

Анализъ сожиганіемъ съ окисью мѣди:

I. Навѣска 0,1572 гр.: 0,4090 гр. CO_2, 0,1820 гр. H_2O.
II. „ 0,1274 гр.: 0,3318 гр. CO_2, 0,1502 гр. H_2O.

$C_{12}H_{26}O_2$. Вычислено %: C — 71,22; H — 12,06.
Найдено: I „ — 70,96; „ — 12,95.
II „ — 71,02; „ — 13,09.

Опредѣленіе молекулярнаго вѣса по эбулліоскопическому способу въ эфирѣ:

Навѣска вещества 0,4489 гр.; растворителя — 17,3 гр. Повышеніе темп. кип.: 0°,25.

$C_{12}H_{26}O_2$. Вычисленн. $M = 202,2$; найденн. $M = 219$.

Симметричный тетраэтилбутандіолъ (3,6, діэтилоктан- 3,6-діолъ) трудно растворимъ въ водѣ, но довольно легко въ органическихъ растворителяхъ. При нагрѣваніи съ уксуснымъ ангидридомъ даетъ жидкій уксусный эфиръ, обладающій пріятнымъ запахомъ. При нагрѣваніи съ сѣрной кислотой переходитъ въ окись, какъ и слѣдовало ожидать при предѣльномъ γ-гликолѣ.

Для полученія окиси 5 гр. гликоля сперва нагрѣвались 1½ часа на водяной банѣ со слабой сѣрной кислотой (4 гр. концентр. сѣрной кислоты и 40 куб. сант. воды). Когда продукты реакціи были извлечены эфиромъ, то по отгонкѣ эфира осталась смѣсь кристалловъ съ маслообразнымъ тѣломъ. Эта смѣсь была вновь нагрѣта 2½ часа съ новымъ растворомъ 4 гр. сѣрной кислоты въ 40 куб. сант. воды, послѣ чего эфиръ извлекъ одно лишь масло желтоватаго цвѣта. При перегонкѣ получена была безцвѣтная жидкость пріятнаго запаха, переходившая подъ давленіемъ въ 9 мм. при 89° — 90°, а подъ обыкновеннымъ давленіемъ — при 204° — 206°, безъ разложенія. Анализъ показалъ, что это, дѣйствительно, окись — продуктъ дегидратаціи гликоля.

Анализъ сожиганіемъ съ окисью мѣди:

Навѣска 0,1082 гр.: 0,3129 гр. CO_2, 0,1317 гр. H_2O.

$C_{12}H_{24}O$. Вычислено %: C — 78,26; H — 13,04.
Найдено „ „ — 78,90; „ — 13,56.

При приготовленіи этиленоваго гликоля спиртовой растворъ послѣ гидрированія съ коллоидальнымъ палладіемъ выпаривался досуха въ вакуумѣ; остатокъ растворялся въ эфирѣ, и палладій отфильтровывался. По отгонкѣ эфира получились игольчатые кристаллы, безъ всякаго запаха, которые послѣ нѣсколькихъ кристаллизацій также изъ легко кипящаго лигроина плавились при 77° — 78°,5. Эта температура плавленія точно совпадаетъ съ та-

кой же ацетиленоваго гликоля: но смѣсь равныхъ количествъ обоихъ продуктовъ начинаетъ плавиться при 54° и къ 60° расплавляется почти вся (конецъ плавленія ниже 70°). Анализъ и опредѣленіе молекулярнаго вѣса подтвердили предполагаемую формулу — симметричнаго тетраэтилбутендіола (3 — 6-діэтил-4-бутен-3,6-діола).

Анализъ сожиганіемъ съ окисью мѣди:

I. Навѣска 0,1640 гр.: 0,4325 гр. CO_2, 0,1754 гр. H_2O.
II. „ 0,1583 гр.: 0,4171 гр. CO_2, 0,1754 гр. H_2O.

$C_{12}H_{24}O_2$. Вычислено %: C — 72,00; H — 12,00.
Найдено I „ „ — 71,92; „ — 11,88.
II „ „ — 71,86; „ — 12,31.

Опредѣленіе молекулярнаго вѣса по эбулліоскопическому методу въ эфирѣ:

Навѣска вещества 0,5916 гр.; растворителя — 10,17 гр. Повышеніе темп. кип.: 0°,45.

$C_{12}H_{24}O_2$. Вычисленн. $M = 200$; найденн. $M = 217$.

Тетраэтилбутендіолъ обезцвѣчиваетъ бромную воду и измѣняетъ окраску хамелеона въ щелочномъ растворѣ. Съ концентрированной сѣрной кислотой онъ не даетъ замѣтнаго окрашиванія, какъ и предѣльный гликоль, тогда какъ тетраэтилбутиндіолъ окрашиваетъ крѣпкую сѣрную кислоту въ интенсивно желто-оранжевый цвѣтъ.

Петроградъ.
25 января 1915 г.

Изъ химической лабораторіи Технологическаго Института Императора Николая I.

О присоединеніи водорода къ ацетиленовымъ производнымъ.

4. О гидрированіи диметилдифенилбутиндіоловъ.

Ю. С. Залькинда и К. В. Квапишевскаго.

Диметилдифенилбутиндіолъ былъ впервые полученъ Ж. И. Іоцичемъ [1]) въ видѣ кристалловъ, плавящихся при 153°, дѣйствіемъ ацетофенона на дибромдимагній—ацетиленъ:

---

[1]) Ж. Р. Х. О., 38, 653 *(1906)*.

$$2\ \begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>CO + BrMgC \equiv CMgBr \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>COH - C \equiv C - COH\!\!<\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

Ж. Дюпонъ [1]) показалъ, что при этой реакціи получаются оба возможные недѣятельные стереоизомера, которые удается раздѣлить на основаніи различной растворимости ихъ въ эфирѣ. Одинъ изомеръ, плавящійся при 163°, растворяется всего лишь въ количествѣ 1,04 гр. въ 100 гр. эфира, другой съ темп. плавл. 125° — 127° въ количествѣ 11,56 гр.

Для полученія этихъ гликолей мы приготовляли обычнымъ способомъ изъ 24 гр. магнія, 109 гр. бромистаго этила, сухого эфира (250 куб. сант.) и ацетилена растворъ дибромдимагнійацетилена и сразу приливали при сильномъ взбалтываніи 120 гр. ацетофенона, разбавленнаго равнымъ объемомъ эфира.

По истеченіи сутокъ затвердѣвшая масса разлагалась водою съ уксусной кислотой для растворенія гидрата окиси магнія, гликоли извлекались эфиромъ и перекристаллизовывались изъ горячаго лигроина для удаленія непрореагировавшаго ацетофенона. Для раздѣленія стереоизомеровъ мы сперва фракціонированно кристаллизовали ихъ изъ эфира (согласно Дюпону), а затѣмъ для окончательной очистки перекристаллизовывали каждый изомеръ отдѣльно изъ спирта.

Гидрированіе этихъ гликолей велось какъ при помощи коллоидальнаго палладія, такъ и платиновой черни, въ первомъ случаѣ въ спиртовомъ растворѣ, а во второмъ — въ эфирномъ. При этомъ мы пользовались аппаратомъ, описаннымъ однимъ изъ насъ въ прежней работѣ [2]), и все время измѣряли количество поглощаемаго водорода, чтобы судить о скорости реакціи.

Прежде всего, приведемъ результаты двухъ опытовъ, проведенныхъ съ коллоидальнымъ палладіемъ и обоими изомерами. Коллоидальный палладій (0,1 гр.) брался изъ одного и того же раствора, количество ацетиленовыхъ гликолей (0,1 гр.—молекулы, т. е. 2,66 гр.) и спирта (100 куб. сант.) было одинаковое, температура также (15°). Въ первомъ опытѣ, съ гликолемъ съ т. пл. 163° (мы будемъ называть его I изомеромъ или диметилдифенилбутин-

---

[1]) C. R., **150**, 1121.

[2]) Ж. Р. Х. О., **45**, 1875 (*1913*).

діоломъ I), давленіе (B) 779 мм., во 2-мъ опытѣ, со II изомеромъ (т. пл. 125° — 127°) — 775 мм. Объемъ водорода, отвѣчающій присоединенію двухъ атомовъ (H_2), въ обоихъ случаяхъ вычисленъ въ 255 куб. сант. [1]). Въ таблицѣ, помѣщаемой ниже, мы обозначаемъ черезъ t—время въ минутахъ отъ начала опыта, V—объемъ водорода, поглощенный за все время отъ начала опыта, $^0/_0$ H_2—количество поглощеннаго водорода, выраженное въ процентахъ отъ вычисленнаго, отвѣчающаго присоединенію двухъ его атомовъ, и черезъ k—константу скорости реакціи, вычисленную по уравненію для мономолекулярныхъ реакцій.

ОПЫТЪ 1.

t	V	$^0/_0 H_2$	k
5	42	16,47	0,0156
10	68	26,67	0,0134
15	88	34,51	0,0132
20	102	40,00	0,0111
25	113	44,31	0,0102
30	123	48,24	0,0095
35	132	51,76	—
40	138	54,12	0,0085
45	144	56,47	—
50	150	58,82	0,0077
60	160	62,75	0,0071
70	168	65,88	0,0066
80	175	68,63	0,0063
90	181	70,98	0,0060
100	187	73,33	0,0057
120	198	77,65	0,0054
140	206	80,78	0,0051
160	214	83,92	—
180	222	87,06	0,0049
210	228	89,41	0,0046
240	234	91,77	0,0045
270	240	94,12	0,0046
300	246	96,48	0,0048
330	251	98,44	0,0055
360	254	99,61	0,0067
370	255	100	

[1]) Какъ и раньше, мы прибавляли нѣкоторое количество водорода (по 15 куб. сант. на каждую 0,01 гр. коллоидальнаго палладія), къ вычисленному теоретически, имѣя въ виду адсорбцію.

ОПЫТЪ 2.

t	V	$^0/_0H_2$	k
5	58	22,75	0,0224
10	106	41,57	0,0233
15	143	56,08	0,0238
20	176	69,02	0,0254
25	201	78,82	0,0270
30	219	85,88	0,0283
35	233	91,37	0,0304
40	241	94,51	0,0315
45	243	95,30	0,0295
50	245	96,08	0,0281
55	246	96,47	0,0264
60	247	96,86	0,0251
65	248	97,26	0,0240
70	249	97,65	0,0233
75	250	98,04	0,0228
80	251	98,43	0,0225
85	252	98,82	0,0227
90	253	99,22	0,0234
95	254	99,61	0,0291
100	255	100	

Эти опыты показываютъ, что гидрированiе стереоизомерныхъ гликолей протекаетъ въ равныхъ условiяхъ съ замѣтно различной скоростью: Диметилдифенилбутиндiолъ I поглотилъ 2 атома водорода только черезъ 6 часовъ послѣ начала опыта, тогда какъ гидрированiе диметилдифенилбутиндiола II закончилось уже черезъ 1 ч. 40 мин. При этомъ 80% перваго изомера прогидрировалось въ 140 минутъ, а 2-го — въ 30 мин. Средняя величина k для перваго изомера — 0,0090, а для второго — 0,0260. Слѣдуетъ также замѣтить, что при опытѣ со вторымъ изомеромъ величина для k оказалась довольно постоянной, тогда какъ при опытѣ съ первымъ она все время падала, и только уже подъ самый конецъ опыта начала слегка увеличиваться.

Прежде чѣмъ обсудить это явленiе, приведемъ результаты еще нѣсколькихъ опытовъ гидрированiя I-аго изомера съ различными количествами катализатора.

Опытъ № 3. Ацетиленоваго гликоля 0,01 гр.—молекулы, т. е. 2,66 гр., коллоид палладія 0,02 гр., спирта 100 куб. сант., $T = 17°$, $B = 759$ мм., $H_2 = 278$ куб. сант.

t	V	$^0/_0H_2$	k
5	62	22,30	0,0219
10	106	38,13	0,0209
15	142	51,08	0,0208
20	171	61,51	0,0207
25	192	69,07	0,0206
30	211	75,90	0,0206
35	224	80,58	0,0203
40	234	84,17	0,0201
50	249	89,57	0,0196
60	256	92,09	0,0184
70	260	93,53	—
80	264	94,97	—
90	268	96,40	0,0160
100	271	97,48	—
110	273	98,20	—
120	275	98,92	0,0164
130	277	99,64	0,0188
140	278	100,0	

Опытъ № 4. Тѣ же количества, что въ опытѣ № 3, но другой препаратъ палладія (лучше растворившійся).

t	V	$^0/_0H_2$	k
5	77	27,70	0,0282
10	134	48,20	0,0285
15	175	62,95	0,0288
20	206	74,10	0,0293
25	228	82,01	0,0294
30	245	88,13	0.0309
35	257	92,45	0,0349
40	263	94,61	0,0370
45	268	96,40	0,0359
50	271	97,48	0,0320
55	273	98,20	0,0317
60	275	98,92	0,0328
65	277	99,64	0,0376
70	278	100,0	—

Опытъ № 5. Ацетиленоваго гликоля 5,32 гр., т. е., 0,02 гр.-молекулы, коллоид. палладія 0,06 гр., спирта 200 куб. сант., $T = 16°$, $B = 758$ мм., $H_2 = 583$ куб. сант.

t	V	$\%H_2$	k
5	238	40,82	0,0457
10	442	75,81	0,0616
15	512	87,82	0,0611
20	519	89,02	0,0480
25	524	89,88	0,0398
30	529	90,74	0,0344
45	542	92,97	0,0256
60	553	94,86	0,0215
75	562	96,40	0,0192
90	570	97,77	0,0184
105	576	98,80	0,0183
110	578	99,14	—
120	581	99,66	0,0206
130	583	100,0	

Мы видимъ, что въ опытѣ № 3 величины для k падаютъ, хотя очень медленно, въ опытахъ же № 4 и № 5 сперва растутъ и только потомъ начинаютъ падать, приблизительно такъ, какъ при опытѣ № 2. Такимъ образомъ, мы видимъ, что гидрированіе диметилдифенилбутиндіола I при 0,02 гр. палладія протекаетъ приблизительно также, какъ съ II изомеромъ при вдвое меньшемъ количествѣ катализатора. Опыты №№ 3 и 4 показываютъ, что свойства даннаго препарата палладія могутъ замѣтно вліять на скорость гидрированія. Поэтому, при сравненіи скорости гидрированія разныхъ веществъ необходимо пользоваться катализаторомъ, взятымъ изъ одного и того же палладіеваго раствора; такъ мы и поступили при опытахъ №№ 1 и 2.

Что касается замѣтной правильности измѣненія величины k во время одного и того же опыта,—то плавнаго паденія ея, то возрастанія и потомъ паденія,—то явленіе это, отмѣченное уже при прежнихъ опытахъ, мы пока только описываемъ, но объясненія его не предлагаемъ.

Въ работѣ одного изъ насъ и П. Пищикова [1]) было использовано дифференціальное уравненіе Анри, давшее для тѣхъ случаевъ, гдѣ k возрастаетъ, возможность вычислить иную константу, величина коей менѣе колеблется въ теченіе опыта. Профессоръ Е. И. Орловъ, въ частной перепискѣ, высказалъ мнѣніе, что къ

[1]) Ю. С. Залькиндъ и П. В. Пищиковъ. Ж. Р. Х. О., **46**, 1527 *(1914)*.

этимъ случаямъ лучше приложимы данныя имъ въ его книгѣ [1]) дифференціальныя уравненія; тамъ же можно найти и формулы, годныя для тѣхъ случаевъ, гдѣ величины k падаютъ, какъ въ нѣкоторыхъ нынѣ описанныхъ опытахъ. При всемъ нашемъ глубокомъ интересѣ къ замѣчаніямъ Е. И. Орлова, мы воздерживаемся пока отъ подробнаго обсужденія этихъ вопросовъ, такъ какъ изъ уравненій Е. И. Орлова вытекаютъ извѣстные взгляды на механизмъ реакціи. Взгляды эти, по нашему мнѣнію, поддаются экспериментальной провѣркѣ, которую и необходимо произвести. Отлагая, поэтому, попытки разобраться въ причинахъ колебаній величины k до накопленія большаго количества опытныхъ данныхъ, мы ограничиваемся пока простымъ приведеніемъ результатовъ опыта.

Сравнивая начальныя величины k для опытовъ №№ 1, 4 и 5, мы видимъ, что въ то время какъ количества палладія, считая на 0,01 гр.-мол. гликоля и 100 куб. сант. спирта измѣняются въ отношеніи 1 : 2 : 3, величины для k относятся какъ 15,6 : 28,2 : 45,7. Такимъ образомъ, и здѣсь наблюдается приблизительная пропорціональность между количествомъ катализатора и скоростью гидрированія (по крайней мѣрѣ, въ началѣ реакціи); подобное явленіе отмѣчено было и при гидрированіи диметилгексиндіола въ упомянутой выше работѣ П. В. Пищикова.

Кромѣ коллоидальнаго палладія мы брали въ качествѣ катализатора при гидрированіи нашихъ ацетиленовыхъ гликолей и платиновую чернь.

Условія опыта были тѣ же, что и въ прежнихъ цитированныхъ выше работахъ, и растворителемъ, какъ и раньше, служилъ сухой эфиръ. Мы приведемъ, прежде всего, результаты двухъ опытовъ, шедшихъ въ одинаковыхъ условіяхъ, но съ различными стереоизомерами.

Опытъ № 6. Диметилдифенилбутиндіола I, 0,01 мол. (2,66 гр.), платиновой черни 0,2 гр., эфира 300 куб. сант.; $T = 15°$, $B = 770$ мм., количество водорода, отвѣчающее четыремъ атомамъ (H_4) — 480 куб. сант.

t	V	$\%H_4$	k
5	49	10,21	0,0094
10	78	16,25	0,0077
15	98	20,42	0,0066
20	115	23,96	0,0059

[1]) Изслѣдованіе въ области кинетики химическихъ реакцій и катализа. Харьковъ, 1913 г.

t	V	$^0/_0H_4$	k
30	143	29,79	0,0051
40	167	34,79	0,0046
50	189	39,39	0,0043
60	208	43,33	0,0041
70	226	47,08	0,0040
80	243	50,63	0,0039
90	259	53,96	0,0037
100	275	57,29	0,0037
120	301	62,71	0,0036
140	322	67,08	0,0035
160	342	71,25	0,0034
180	359	74,79	0,0034
200	375	78,12	0,0033
220	387	80,63	0,0032
240	400	83,34	0,0032
260	413	86,05	0,0033
280	426	88,75	0,0034
300	439	91,46	0,0036
320	451	93,96	0,0038
340	461	96,04	0,0041
360	470	97,91	0,0047
380	478	99,58	0,0063
390	480	100,0	

Опытъ № 7. Диметилдифенилбутиндіола II 0,01 гр.-мол. (2,66 гр.), остальныя условія тѣ же:

t	V	$^0/_0H_4$	k
5	9	1,88	0,0016
10	17	3,54	0,0016
15	24	5,0	0,0016
20	31	6,46	0,0015
30	43	8,96	0,0014
40	54	11,25	0,0013
50	64	13,33	0,0012
60	72	15,00	0,0012
70	80	16,67	0,0011
80	88	18,33	0,0011
90	94	19,58	0,0010
100	100	20,83	0,0010
120	112	23,33	0,0010
140	122	25,42	0,0009
160	132	27,50	0,0009
180	140	29,17	0,0008
200	147	30,63	0,0008
220	154	32,08	0,0008
240	160	33,33	0,0007

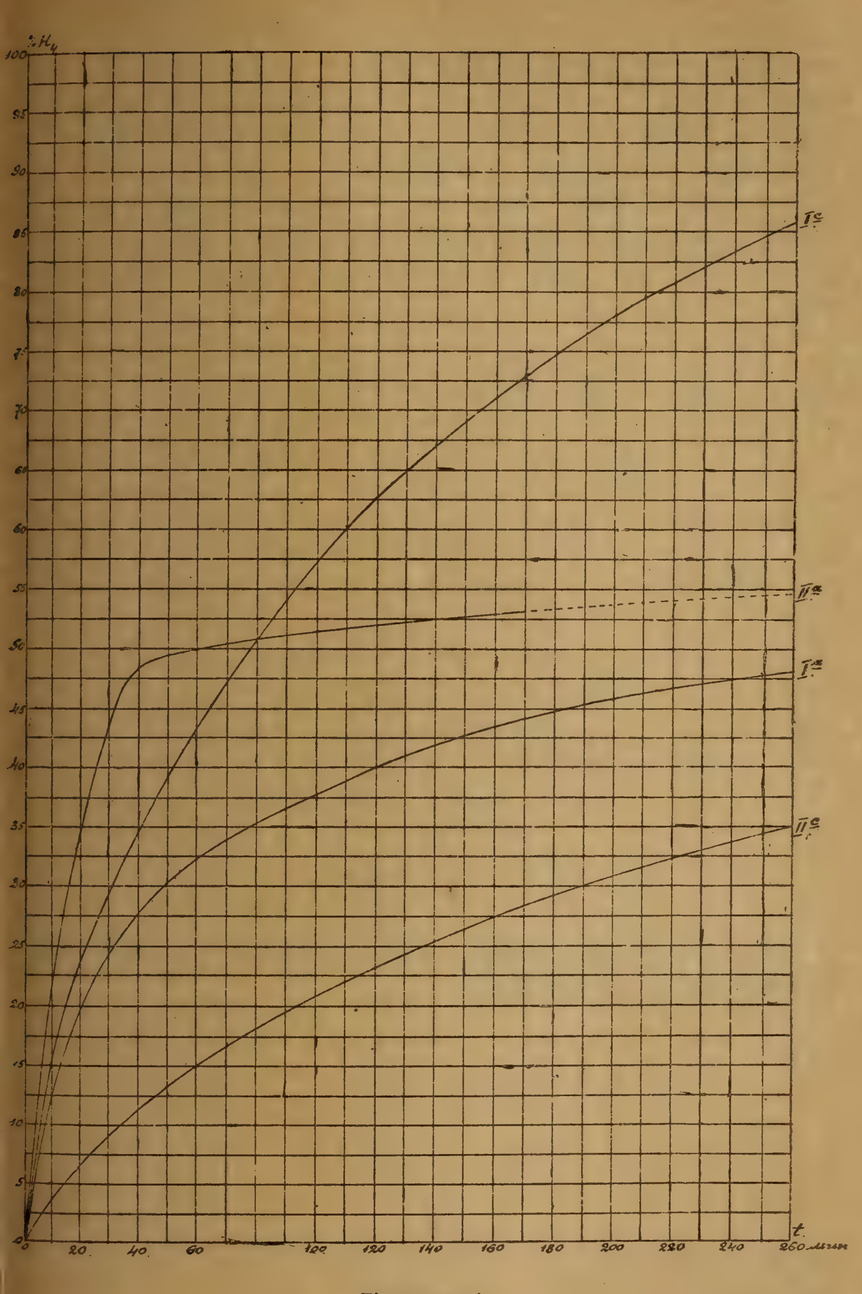
Опытъ былъ доведенъ до конца въ теченіе слѣдующихъ двухъ дней. Къ тому же, въ виду выпаденія кристалловъ трудно растворимаго предѣльнаго гликоля, пришлось прибавить эфира. Такимъ образомъ, точно прослѣдить скорость дальнѣйшаго гидрированія не представлялось возможнымъ. Въ общемъ, какъ въ этомъ, такъ и во второмъ опытѣ понадобилось около 30 часовъ для присоединенія 4 атомовъ водорода. Во всякомъ случаѣ, видно, что диметилдифенилбутиндіолъ II гидрируется съ платиной гораздо медленнѣе I-аго; при коллоидальномъ палладіи дѣло обстояло какъ разъ наоборотъ; интересно то, что въ обоихъ случаяхъ стереоизомеры реагируютъ съ замѣтно различной скоростью при тѣхъ же количествахъ катализатора. Увеличивая это количество, мы можемъ, разумѣется, увеличить и скорость. Такъ, въ опытѣ, гдѣ на тѣ же 0,2 гр. платины было взято вдвое меньше II изомера (т. е. 0,005 гр.-молекулы, или 1,33 гр.) гидрированіе шло съ той же скоростью, что при I изомерѣ.

Опыть № 8. $T = 17°,5$, $B = 773$ мм., $H_4 = 246$ куб. сант.

t	V	$\%H_4$	k
5	18	7,34	0,0066
10	29	11,79	0,0054
15	38	15,45	0,0049
20	47	19,11	0,0046
30	63	25,61	0,0043
40	78	31,71	0,0041
50	92	37,40	0,0041
60	106	43,09	0,0041
70	118	47,97	0,0041
74	123	50,0	0,0041

Опытъ былъ доведенъ лишь до присоединенія 2 атомовъ водорода изъ соображеній, которыя будутъ изложены ниже.

Въ общемъ, хотя при гидрированіи съ платиной здѣсь замѣчается замедленіе послѣ присоединенія первыхъ двухъ атомовъ водорода, все же замедленіе это выражено сравнительно слабо; наоборотъ, при коллоидальномъ палладіи и здѣсь, какъ при изслѣдованныхъ уже другихъ ацетиленовыхъ гликоляхъ, мы находимъ рѣзкій переломъ въ скорости реакціи, какъ только успѣетъ образоваться этиленовый гликоль. Это ясно видно на приводимой нами діаграммѣ. Кривая вычерчена на основаніи опытовъ 1 и 2 съ одной стороны, 6 и 7-го съ другой, причемъ по оси абсциссъ отложено время (въ минутахъ), а по оси ординатъ проценты успѣвшаго



% H₄
100
95
90
85
80
75
70
65
60
55
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
20
40
60
100
120
140
160
180
200
220
240
260 мин
t
I^c
II^a
I^a
II^c

Дiаграмма 1.

присоединиться водорода (считая на H_4). Кривая I^a относитъ къ опыту I (гидрированіе диметилдифенилбутиндіола I съ палладіемъ), кривая II^a — къ опыту 2-му (диметилдифенилбутиндіолъ II и палладій), кривая I^c — къ опыту 6-му (I ацетиленовый гликоль и платина), и наконецъ, кривая II^c — къ 7-му опыту, съ II-ымъ ацетиленовымъ гликолемъ и платиной.

Переходя къ описанію полученныхъ нами при гидрированіи продуктовъ, замѣтимъ, что каждый стереоизомеръ гликоля ацетиленоваго могъ бы дать 2 этиленовыхъ и одинъ предѣльный гликоль:

$$
\underset{A}{\begin{array}{ccccc} & & C_6H_5 & & \\ & & | & & \\ CH_3 & — & C & — & OH \\ & & | & & \\ & & C & & \\ & & ||| & & \\ & & C & & \\ & & | & & \\ CH_3 & — & C & — & OH \\ & & | & & \\ & & C_6H_5 & & \end{array}}
\rightarrow
\underset{A^1}{\begin{array}{ccccc} & & C_6H_5 & & \\ & & | & & \\ CH_3 & — & C & — & OH \\ & & \diagdown & & \\ & & & C & — H \\ & & & || & \\ & & & C & — H \\ & & \diagup & & \\ CH_3 & — & C & — & OH \\ & & | & & \\ & & C_6H_5 & & \end{array}}
\quad \text{и} \quad
\underset{A^2}{\begin{array}{cccccc} & & C_6H_5 & & & \\ & & | & & & \\ CH_3 & — & C & — & OH & \\ & & \diagdown & & & \\ & & & C & — H & \\ & & & || & & \\ & & H — & C & & \\ & & & \diagdown & & \\ & & CH_3 & — & C & — OH \\ & & & & | & \\ & & & & C_6H_5 & \end{array}}
\rightarrow
$$

$$
\rightarrow
\underset{A^3}{\begin{array}{ccccc} & & C_6H_5 & & \\ & & | & & \\ CH_3 & — & C & — & OH \\ & & | & & \\ H & — & C & — & H \\ & & | & & \\ H & — & C & — & H \\ & & | & & \\ CH_3 & — & C & — & OH \\ & & | & & \\ & & C_6H_5 & & \end{array}}
$$

Совершенно также второй изомеръ *Б*, представляющій собой рацемическое соединеніе формулы

$$
\begin{array}{ccccc} & & C_6H_5 & & \\ & & | & & \\ CH_3 & — & C & — & OH \\ & & | & & \\ & & C & & \\ & & ||| & & \\ HO & — & C & — & CH_3 \\ & & | & & \\ & & C_6H_5 & & \end{array}
$$

долженъ былъ дать 2 этиленовыхъ гликоля ($Б_1$ и $Б_2$) и предѣльный ($Б_3$).

Для выдѣленія полученныхъ при гидрированіи этиленовыхъ гли-

колей мы, какъ и въ прежнихъ опытахъ, отгоняли спиртъ подъ уменьшеннымъ давленіемъ, растворяли остатокъ въ эфирѣ, отфильтровывали отъ палладія и кристаллизовали. При этомъ изъ диметилдифенилбутиндіола I (съ темп. плав. 163°) получился диметилдифенилбутендіолъ I, послѣ нѣсколькихъ кристаллизацій изъ горячаго лигроина плавившійся при 97°—102°. Мы не могли добиться плавленія въ болѣе узкихъ предѣлахъ. Впрочемъ, анализъ и опредѣленіе молекулярнаго вѣса дали результаты, вполнѣ согласные съ ожидаемой формулой $C_{18}H_{20}O_2$.

Анализъ сожиганіемъ съ окисью мѣди:

I. Навѣска 0,0858 гр.: 0,2546 гр. CO_2, 0,0590 гр. H_2O.
II. „ 0,1312 гр.: 0,3879 гр. CO_2, 0,0843 гр. H_2O.

$C_{18}H_{20}O_2$.	Вычислено %:	C — 80,55;	H — 7,52.
	Найдено „ I „	— 80,93;	„ — 7,69.
	„ II „	— 80,64;	„ — 7,39.

Опредѣленіе молекулярнаго вѣса по эбулліоскопическому методу въ ацетонѣ, въ приборѣ Ландсбергера:

Навѣска вещества 0,4546 гр., растворителя 11,3 гр. Повышеніе темп. кип. 0°,27.

$C_{18}H_{20}O_2$. Вычислено $M = 268$; найдено $M = 268,1$.

Въ отличіе отъ ацетиленоваго гликоля, дающаго съ крѣпкой сѣрной кислотой интенсивное сине-фіолетовое окрашиваніе, полученный продуктъ окрашиваетъ сѣрную кислоту лишь въ слабо желтый цвѣтъ. Присутствіе двойной связи замѣтно по способности обезцвѣчивать щелочной растворъ хамелеона, а также присоединять бромъ. Полагая, что отсутствіе рѣзкой точки плавленія можетъ объясняться тѣмъ, что при гидрированіи получилась смѣсь двухъ этиленовыхъ гликолей (A_1 и A_2 или $Б_1$ и $Б_2$), мы пытались пробромировать гликоль, въ надеждѣ получить 2 различныхъ бромюра. Оказалось, что бромированіе (въ хлороформенномъ растворѣ) протекаетъ довольно медленно и сопровождается выдѣленіемъ бромистаго водорода. При этомъ получается только одно тѣло, а именно кристаллы, плавящіяся при 161°.

Опредѣленіе галоида по способу Степанова:

Навѣска 0,08 гр. вещества, азотнокислаго серебра пошло 4,9 куб. сант. (титръ по Ag 0,0050546).

$C_{18}H_{19}BrO_2$. Вычислено: Br — 23,03%; найдено — 22,93%.

Ближе бромюръ этотъ изслѣдованъ пока не былъ, такъ какъ въ ближайшее время имѣется въ виду поставить рядъ отдѣль-

ныхъ опытовъ для изученія дѣйствія брома на этиленовые гликоли. Во всякомъ случаѣ, другого продукта реакціи, кромѣ этихъ кристалловъ, мы не получили.

Столь же безуспѣшной оказалась попытка раздѣлить предполагаемые геометрическіе изомеры посредствомъ обращенія одного изъ нихъ въ окись.

Дѣйствительно, только гликоли A_1 и $Б_1$ должны легко отщеплять воду съ образованіемъ окиси; изомеры ихъ вида A_2 и $Б_2$, наоборотъ, окиси давать не станутъ. Оказалось, что нашъ продуктъ совершенно не измѣняется даже при трехчасовомъ кипяченіи съ 15% сѣрной кислотой (20 куб. сант. на 1 гр. гликоля). Извлеченный эфиромъ продуктъ закристаллизовался нацѣло и плавился по прежнему при 97° — 102°, какъ самъ, такъ и въ смѣси съ чистымъ этиленовымъ гликолемъ. Остается предположить, что продуктомъ гидрированія является одинъ лишь изомеръ этиленоваго гликоля (диметилдифенилбутендіолъ I) отвѣчающій по строенію формулѣ A_2 или $Б_2$.

Изъ диметилдифенилбутиндіола II (съ темп. плав. 125°—127°) тѣмъ же путемъ былъ полученъ при гидрированіи диметилдифенилбутендіолъ II, плавившійся послѣ кристаллизаціи изъ горячаго лигроина при 110°.

Анализъ сожиганіемъ съ окисью мѣди:

I. Навѣска 0,1170 гр.: 0,3466 гр. CO_2, 0,0759 гр. H_2O.
II. " 0,1084 гр.: 0,3116 гр. CO_2, 0,0736 гр. H_2O.

$C_{18}H_{20}O_2$.	Вычислено %:	C — 80,55;	H — 7,52.
	Найдено I "	" — 80,79;	" — 7,26.
	II "	" — 80,87;	" — 7,60.

Опредѣленіе молекулярнаго вѣса по эбулліоскопическому методу въ ацетонѣ:

Навѣска вещества 0,4376 гр., растворителя 12,8 гр., повышеніе темп. кип. 0°,22.

$C_{18}H_{20}O_2$. Вычислено M = 268; найдено M = 280.

По окрашиванію съ сѣрной кислотой и дѣйствію на хамелеонъ, этотъ гликоль вполнѣ сходенъ съ описаннымъ выше изомеромъ; надо замѣтить, что и оба ацетиленовыхъ гликоля даютъ совершенно одинаковую окраску съ сѣрной кислотой. Опредѣленіе растворимости въ эфирѣ показало, что диметилдифенилбутендіолъ II растворяется гораздо легче, чѣмъ полученный изъ I ацетиленоваго гликоля диметилдифенилбутендіолъ I: было найдено,

что въ 100 гр. эфира при 10° послѣдняго растворяется 8,36 гр., а перваго — 12,23 гр.

Въ противоположность диметилдифенилбутендіолу I, второй этиленовый гликоль при кипяченіи съ 15%-ной сѣрной кислотой (1 гр. гликоля и 20 куб. сант. кислоты) нацѣло переходитъ въ окись. Нагрѣваніе продолжалось три часа, затѣмъ была сдѣлана эфирная вытяжка. По отгонкѣ эфира осталась жидкость съ слабымъ пріятнымъ запахомъ, не застывавшая даже въ охладительной смѣси. Анализъ и опредѣленіе молекулярнаго вѣса показали, что, дѣйствительно, выдѣлилась молекула воды.

Анализъ сожиганіемъ съ окисью мѣди:

Навѣска 0,0904 гр.: 0,2870 гр. CO_2, 0,0585 гр. H_2O.

$C_{18}H_{18}O$. Вычислено %: C — 86,35; H — 7,25.
Найдено „ „ — 86,58; „ — 7,24.

Опредѣленіе молекулярнаго вѣса по эбулліоскопическому методу въ ацетонѣ:

Навѣска вещ. 0,3512 гр., ацетона 10,6 гр., повышеніе темп. кип. 0°,23.

$C_{18}H_{18}O$. Вычислено $M = 250$; найдено $M = 259,3$.

При этомъ, какъ рѣзкая точка плавленія гликоля, такъ и отсутствіе иного, кромѣ окиси, продукта при дѣйствіи сѣрной кислоты, показываютъ, что и тутъ, при гидрированіи диметилдифенилбутиндіола II, реакція пошла въ сторону образованія лишь одного изъ двухъ возможныхъ изомеровъ. Въ данномъ случаѣ, однако, получился диметилдифенилбутендіолъ, отвѣчающій конфигураціи A_1 или $Б_1$ (синъ-формѣ), тогда какъ l ацетиленовый гликоль, какъ мы видѣли, далъ анти-форму, не образующую окиси. Намъ казалось интереснымъ испробовать, не получится ли другой изомеръ, если вести гидрированіе не въ присутствіи палладія, а платины. Съ этой цѣлью мы поставили опытъ № 8 (см. выше), гдѣ 0,005 гр.-молекулы II гликоля гидрировались въ присутствіи платины до присоединенія двухъ атомовъ водорода. Оказалось, однако, что и здѣсь получился тотъ же этиленовый гликоль съ температурой плавленія 110°.

Что касается полученныхъ нами предѣльныхъ гликолей, то диметилдифенилбутиндіолъ I (съ температурой плавленія 163°) по присоединеніи 4 атомовъ водорода перешолъ въ диметилдифенилбутандіолъ I съ температурой плавленія 142°. Это тѣло получилось, по отфильтрованіи платины и выпариваніи эфира, въ видѣ бѣлыхъ кристалловъ, безъ всякаго запаха, не мѣнявшихъ температуры плавленія послѣ новой кристаллизаціи.

Анализъ сожиганіемъ съ окисью мѣди:

Навѣска вещества 0,0822 гр.: 0,2402 гр. CO_2 и 0,0591 гр. H_2O.

$C_{18}H_{22}O_2$. Вычислено %: C — 79,94; H — 8,21.
Найдено " " — 79,69; " — 8,05.

Опредѣленіе молекулярнаго вѣса по эбулліоскопическому методу въ ацетонѣ:

Навѣска вещества 0,4706 гр., растворителя 15,46 гр., повышеніе температуры кипѣнія 0°,20.

$C_{18}H_{22}O_2$. Вычислено $M = 270$; найдено $M = 274$.

Диметилдифенилбутандіолъ I съ сѣрной кислотой даетъ очень слабое желтое окрашиваніе, на растворъ хамелеона и на бромную воду не дѣйствуетъ вовсе. Въ водѣ не растворимъ, а въ эфирѣ очень слабо: 100 гр. эфира при 10° растворяютъ всего 0,92 гр. гликоля. Значительно лучше растворимъ въ ацетонѣ.

Диметилдифенилбутиндіолъ II (съ температурой плавленія 125°—127°) при присоединеніи 4 атомовъ водорода перешелъ въ другой изомеръ предѣльнаго гликоля диметилдифенилбутандіолъ II, который выдѣлился изъ эфира въ видѣ маленькихъ кристаллическихъ столбиковъ, плавившихся при 154°.

Анализъ сожиганіемъ съ окисью мѣди:

Навѣска вещества 0,0956 гр.: 0,2789 гр. CO_2 и 0,0685 гр. H_2O.

$C_{18}H_{22}O_2$, Вычислено %: C — 79,94; H — 8,21.
Найдено " " — 79,57; " — 8,02.

Опредѣленіе молекулярнаго вѣса по эбулліоскопическому методу въ растворѣ ацетона:

Навѣска вещества 0,3157 гр., растворителя 12,28 гр., повышеніе температуры кипѣнія 0°,19.

$C_{18}H_{22}O_2$. Вычислено $M = 270$; найдено $M = 271$.

Къ брому, хамелеону и сѣрной кислотѣ этотъ гликоль относится также, какъ и описанный выше изомеръ. Въ эфирѣ растворимъ замѣтно лучше: въ 100 частяхъ при 10° растворяется 2,01 часть гликоля. При нагрѣваніи съ 15% сѣрной кислотой получена была окись, въ видѣ бѣлыхъ кристалловъ, послѣ кристаллизаціи изъ эфира плавившихся при 72°.

Анализъ сожиганіемъ съ окисью мѣди:

Навѣска вещества 0,0822 гр.: 0,2588 гр. CO_2, 0,0592 гр. H_2O.

$C_{18}H_{20}O$. Вычислено %: C — 85,66; H — 8,00.
Найдено " " — 85,86; " — 8,06.

Такимъ образомъ, нами получены слѣдующія серіи производныхъ диметилдифенилбутиндіоловъ:

I. Ацетиленовый гликоль (т. пл. 163°) → этиленовый (анти-форма) (т. пл. 97° — 102°) → предѣльный (т. пл. 142°).

II. Ацетиленовый гликоль (т. пл. 125° — 127°) → этиленовый (синъ-форма) (т. пл. 110°) → предѣльный (т. пл. 154°).

Какая изъ этихъ серій отвѣчаетъ конфигураціи *A* (см. выше) и какая *B*, можетъ быть выяснено лишь путемъ изслѣдованія, какіе гликоли могутъ быть разложены на оптически дѣятельные компоненты. За недостаткомъ матеріала мы пока не могли еще произвести этихъ опытовъ.

Петроградъ.
20 января 1915 г.

Изъ лабораторіи органической химіи Московскаго Техническаго Училища.

Синтезы съ помощью ацетилена.

(Предварительное сообщеніе).

А. Е. Чичибабина.

Начало изученію реакцій конденсаціи ацетилена, какъ извѣстно, было положено въ 1866 г. знаменитыми работами Бертело [1]), получившаго изъ ацетилена при высокой температурѣ бензолъ, а затѣмъ и еще цѣлый рядъ ароматическихъ углеводородовъ. Въ послѣдніе годы эта реакція была воспроизведена въ крупномъ масштабѣ Р. Мейеромъ [2]), производившимъ конденсацію ацетилена въ смѣси съ водородомъ при 640°—650°, при чемъ продукты реакцій были изучены очень подробно.

Нѣсколько позже, а именно, въ 1877 году было начато Рамзаемъ [3]) и Дьюаромъ [4]) изслѣдованіе конденсацій, приводящихъ къ образованію простѣйшихъ гетероциклическихъ соединеній. Дьюару, пропускавшему смѣсь ацетилена и амміака черезъ накаленныя трубки, удавалось иногда получить, кромѣ ціанистаго

---

[1]) C. R., **62**, 905; **63**, 479, 515 *(1866)*; A. chim. (4), **9**, 445 *(1866)*; **12**, 52, 64 *(1867)*; **16**, 143, 172 *(1869)* и т. д.

[2]) Ber., **45**, 1609 *(1912)*. Ср. также C. R., **130**, 1319 *(1900)*; Brodley, Jacobs. D. R. P., 125 — 936 (Cbl *(1902)*, 77).

[3]) Jahresber. *1877*, 436

[4]) Jahresber. *1877*, 445.

аммонія, также слѣды пиррола. Рамзай, пропуская черезъ раскаленную трубку смѣсь ацетилена и синильной кислоты, получилъ слѣды пиридина. Хотя Н. Н. Любавину [1]) не удалось подтвердить наблюденіе Рамзая, но въ настоящее время эту реакцію удалось воспроизвести уже въ болѣе значительныхъ размѣрахъ Р. Мейеру [2]). Если, кромѣ ацетилена, присутствуетъ метанъ, то получается смѣсь пиридиновыхъ основаній, раздѣленіе которыхъ авторамъ не удалось.

В. Мейеръ и Зандмейръ [3]), пропуская ацетиленъ надъ нагрѣтой сѣрой, получили немного тіофена. Эта реакція была позднѣе усовершенствована Штейнкопфомъ и Киркгоффомъ [4]), взявшими вмѣсто сѣры пиритъ въ томъ предположеніи, что сѣра въ моментъ выдѣленія будетъ реагировать легче, чѣмъ свободная сѣра. Дѣйствительно, реакція образованія тіофена въ этихъ условіяхъ начинается уже при 260°. Не смотря на такое пониженіе температуры, при которой идетъ реакція, авторы настаиваютъ на томъ, что здѣсь не имѣютъ мѣста явленія катализа, такъ какъ не только природный марказитъ, но и пиритъ, приготовленный искусственнымъ путемъ изъ сѣрнистаго желѣза и сѣры, оказываютъ такое же же дѣйствіе. Авторы, повидимому, далеки отъ мысли, что не только примѣси пирита, но и самый пиритъ, или сѣрнистое желѣзо, могутъ являться катализаторами реакціи съ сѣрой, хотя по ихъ опытамъ само сѣрнистое желѣзо не конденсируетъ, или лишь въ ничтожномъ размѣрѣ конденсируетъ ацетиленъ (безъ сѣры).

Сравнительно недавно были открыты случаи каталитическаго вліянія на реакціи конденсаціи ацетилена.

Прежде всего Муассанъ и Муре [5]) нашли, что ацетиленъ въ присутствіи платины и пирофорическаго желѣза конденсируется въ бензолъ уже при обыкновенной температурѣ, отчасти разлагаясь на углеродъ и водородъ.

Затѣмъ Эрдманъ и Кетнеръ [6]) наблюдали, что при пропусканіи ацетилена черезъ нагрѣтую закись мѣди получается, кромѣ

---

[1]) Ber., **18**. Ref. 431 *(1885)*. Ж. Р. Х. О., **17**, 250 *(1885)*.

[2]) R. Meyer. Ber., **46**, 3183 *(1913)*.

[3]) Ber., **16**, 2176 *(1883)*.

[4]) Lieb. Ann., **403**, 1 *(1913)*.

[5]) C. R., **122**, 1240 *(1896)*; Bl. (3), **15**, 1296 *(1896)*.

[6]) Zeit. angew. Chem., **18**, 49 *(1898)*.

другихъ продуктовъ, пробкообразная масса углеводородовъ [1]). Подобный свѣтло-бурый пробкообразный углеводородъ получается и при пропусканіи черезъ мелкораздробленную мѣдь при 240°—250° [2]). Эта масса по Сабатье [3]) состоитъ изъ высокомолекулярнаго углеводорода формулы $(C_7H_6)_x$, названнаго имъ купреномъ, и содержитъ еще примѣсь мѣди, а также другихъ высокомолекулярныхъ соединеній.

Впослѣдствіи Сабатье и Сендеренъ [4]) нашли, что такое же дѣйствіе оказываетъ на ацетиленъ мелкораздробленный никкель выше 180°. При еще болѣе низкихъ температурахъ (100° — 150°), кромѣ этилена и этана, получается безцвѣтная жидкость [5]), пахнущая керосиномъ, оказавшаяся смѣсью метановыхъ, этиленовыхъ и ароматическихъ углеводородовъ. Подобные же результаты получены съ мѣдью [6]) и платиной [7]). Кобальтъ обнаруживаетъ дѣйствіе между желѣзомъ и никкелемъ [8]).

При всѣхъ этихъ каталитическихъ реакціяхъ идутъ рядомъ три главныхъ процесса:

1) Мѣстное разложеніе ацетилена на углеродъ и водородъ, сопровождаемое полимеризаціей въ ароматическіе углеводороды.

2) Конденсація въ твердый углеводородъ, подобный купрену.

3) Гидрогенизація ацетилена и ароматическихъ углеводородовъ, при чемъ получаются углеводороды парафиновые, этиленовые и циклическіе.

Въ общемъ, всѣ реакціи идутъ не гладко и, согласно взглядамъ Сабатье, сопровождаются еще расщепленіемъ молекулъ углеводородовъ на остатки CH_3, CH_2, CH, соединяющіеся между собой самымъ разнообразнымъ способомъ [9]).

Варіируя условія, Сабатье и Сендерену удалось получить изъ ацетилена смѣсь углеводородовъ, подобную пенсильванской нефти (при избыткѣ водорода), кавказской (изъ ацетилена безъ при-

---

[1]) См. также. Goach., Baldwin. Zeit. angew. Chem., **22**, 235 *(1900)*.

[2]) Alexander. Ber., **32**, 238 *(1899)*.

[3]) C. R., **130**, 250 *(1900)*.

[4]) C. R., **131**, 187 *(1900)*.

[5]) C. R., **128**, 1173 *(1899)*.

[6]) C. R., **130**, 1559 *(1900)*.

[7]) C. R., **131**, 46 *(1900)*.

[8]) Sabatier, Senderens. An. chim. (8), **4**, 430 *(1905)*. Подобные результаты Сабатье и Сендеренъ получили и съ этиленомъ (C. R., **131**, 267 *(1900)*).

[9]) Sabatier, La catalyse en chimie organique, Paris—Liege. *1913*, стр. 156 и 99.

мѣси водорода), а также и промежуточнымъ нефтямъ (галицiйской, румынской и проч.). Это дало имъ поводъ высказать теорiю образованiя нефтей изъ ацетилена въ присутствiе металловъ [1]).

Интересно, что присутствiе въ нефти азотистыхъ соединенiй, а также оптическую дѣятельность нефти Сабатье склоненъ приписывать примѣсямъ веществъ органическаго происхожденiя.

Изъ сказаннаго видно, что по отношенiю къ реакцiямъ конденсацiи ацетилена изучено уже въ довольно значительной степени каталитическое дѣйствiе металловъ, по отношенiю же къ окисламъ имѣются указанiя лишь для закиси мѣди.

Нѣсколько лѣтъ назадъ В. Н. Ипатьевымъ [2]) было показано, что при высокихъ температурахъ и давленiи можетъ давать уплотненные продукты и этиленъ, при чемъ на быстроту реакцiи оказываетъ влiянiе присутствiе окиси алюминiя. При атмосферномъ давленiи полимеризовать этиленъ В. Н. Ипатьеву не удалось.

Въ статьѣ о происхожденiи нефти [3]) В. Н. Ипатьевъ указываетъ на то обстоятельство, что его опытъ съ конденсацiей этилена могъ бы быть истолкованъ въ пользу гипотезы минеральнаго происхожденiя нефти, но совѣтуетъ не увлекаться возможностью химическихъ реакцiй, ведущихъ къ образованiю нефтеподобныхъ смѣсей и склоняется скорѣе въ пользу органической теорiи нефти.

Мнѣ казалось, что изученiе каталитическихъ влiянiй при конденсацiи этиленовыхъ и ацетиленовыхъ углеводородовъ заслуживаетъ еще большаго вниманiя, чѣмъ то, которое дарилось ему до сихъ поръ. Особенно важнымъ пробѣломъ, по моему мнѣнiю, являлось отсутствiе попытокъ примѣненiя катализаторовъ къ конденсацiи углеводородовъ съ металлоидами и ихъ простѣйшими (особенно водородными) соединенiями, а затѣмъ уже и съ болѣе сложными органическими соединенiями тѣхъ же металлоидовъ.

Подобные опыты были начаты уже около двухъ лѣтъ назадъ въ лабораторiи органической химiи Московского Техническаго Училища и уже сначала дали рядъ весьма интересныхъ результатовъ.

Въ качествѣ катализаторовъ мною были испытаны прежде

---

[1]) C. R., **128**, 1173 *(1899)*; **131**, 267 *(1900)*. Rev. d. M. II, 257 *(1907)*. Sabatier, La catalyse, стр. 99.

[2]) Ж. Р. Х. О., **43**, 1420 *(1911)*. См. также Engler, Ber., **42**, 4620 *(1909)*.

[3]) Ж. Р. Х. О., **43**, 1737 *(1911)*.

всего не металлы, а окислы металловъ и отчасти ихъ соли, такъ какъ вышеприведенные результаты опытовъ другихъ изслѣдователей свидѣтельствуютъ о большой сложности реакцій, протекающихъ для ацетилена при дѣйствіи металловъ. Какъ уже было указано выше, изученіе вліянія окисловъ на реакціи уплотненія ацетилена можно было считать почти неначатымъ, но интересные опыты В. Н. Ипатьева съ конденсаціей этилена при помощи окиси алюминія подъ высокимъ давленіемъ подавали надежду на то, что для ацетилена, углеродные атомы котораго гораздо менѣе насыщены, чѣмъ въ этиленѣ, реакціи конденсаціи пойдутъ сравнительно легко уже при обыкновенномъ давленіи.

Опыты подтвердили это предположеніе въ полной мѣрѣ. Дѣйствительно, реакціи конденсаціи ацетилена идутъ въ присутствіи нѣкоторыхъ окисловъ уже при температурахъ, сравнительно, невысокихъ. Изъ окисловъ прежде всего были испытаны окиси трехатомныхъ металловъ: Al_2O_3, Fe_2O_3 и Cr_2O_3, при чемъ первой реакціей, при которой опытъ сразу показалъ правильность вышеизложенной руководящей мысли, была реакція ацетилена съ амміакомъ въ присутствіи окиси алюминія.

Дальнѣйшее изслѣдованіе этой реакціи было произведено при участіи студента Техн. Уч-ща П. А. Мошкина. Это изслѣдованіе до сихъ поръ привело къ слѣдующимъ результатамъ:

При пропусканіи ацетилена и газообразнаго амміака черезъ трубки, въ которыхъ находятся вышеуказанные окислы, происходитъ реакція между ацетиленомъ и амміакомъ уже при температурахъ немного выше 300°. Впрочемъ, низшій предѣлъ температуръ, при которыхъ еще происходитъ реакція, до сихъ поръ еще нельзя считать установленнымъ.

При реакціи получаѐтся жидкій конденсатъ, начинающій кипѣть выше 100°, имѣющій широкіе предѣлы температуры кипѣнія. Однако, послѣ фракціонировки наиболѣе значительная часть конденсата кипитъ между 125° и 145°. Болѣе подробное изученіе конденсата позволило пока установить слѣдующія факты.

1) Главную массу продукта представляютъ пиридиновыя основанія.

2) Изъ послѣднихъ въ преобладающемъ количествѣ получаются основанія формулы C_6H_7N, т. е., пиколины, и именно, получаются почти въ равныхъ количествахъ α-пиколинъ и γ-пиколинъ. β-Пиколина смѣсь не содержитъ.

3) Попытки найти въ смѣси самый пиридинъ дали отрица-

тельные результаты: можно съ увѣренностью утверждать, что пиридина конденсатъ не содержитъ.

4) Изъ высшихъ гомологовъ пиридина получается еще довольно большое количество коллидиновъ. Въ смѣси пока удалось констатировать при помощи пикриновой соли присутствіе алдегидъ-коллидина, т. е. α-метил.—β,—этилпиридина.

5) Повидимому, смѣсь вовсе не содержитъ лутидиновъ.

6) Конденсатъ содержитъ также довольно значительныя количества (нѣсколько процентовъ) пиррола.

7) Кромѣ того, конденсатъ содержитъ немного вторичныхъ, повидимому, пиперидиновыхъ основаній, а также и немного нейтральныхъ продуктовъ.

8) При реакціи образуются довольно значительныя количества газообразнаго водорода.

Такимъ образомъ, обнаруженные продукты всѣ содержатъ четное количество атомовъ углерода, т. е., при условіяхъ опытовъ не происходитъ расщепленія молекулы ацетилена, при чемъ пока установлены три слѣдующихъ типа конденсаціи.

$$\text{I}\quad 2\,C_2H_2 + NH_3 = C_4H_5N \text{ (пирролъ)} + H_2$$
$$\text{II}\quad 3\,C_2H_2 + NH_3 = C_6H_7N \text{ (пиколины)} + H_2$$
$$\text{III}\quad 4\,C_2H_2 + NH_3 = C_8H_{11}N \text{ (коллидины).}$$

Первая реакція была нѣкогда открыта Дьюаромъ. Однако, онъ производилъ реакцію при весьма высокихъ температурахъ, когда молекула ацетилена, расщепляясь, давала въ качествѣ главнаго азотистаго продукта ціанистый аммоній. [1]) Остальные два типа реакцій для ацетилена еще никѣмъ не наблюдались.

Количественно составъ конденсата нѣсколько мѣняется въ зависимости отъ катализатора. Такъ, пиррола образуется больше, если взять въ качествѣ катализатора окись желѣза, чѣмъ при катализаторѣ — окиси алюминія.

Подобные конденсаты получались и съ окислами четырехатомныхъ элементовъ, напр., съ окисью титана, окисью торія, хуже съ кремнеземомъ, а также—при нѣсколько болѣе высокихъ температурахъ—съ нѣкоторыми солями трехатомныхъ металловъ, напр., съ фосфорно-кислымъ алюминіемъ, каолиномъ и проч.

Весьма интереснымъ казалось установить, не будетъ ли въ аналогичныхъ условіяхъ вступать въ реакцію также и этиленъ.

---

[1]) Въ нашихъ опытахъ образованія ціанистаго аммонія вовсе не происходитъ.

Произведенные опыты показали, что и изъ этилена можетъ получаться конденсатъ, содержащій пиридиновыя основанія, но что для этого требуется болѣе высокая температура. Вѣроятно, при этомъ уже происходитъ измѣненіе этилена съ образованіемъ ацетилена [1]), и въ реакцію вступаетъ уже послѣдній. Подробнѣе составъ конденсатовъ изъ этилена пока еще не изслѣдовался.

Въ виду успѣха опытовъ съ амміакомъ, являлось весьма интереснымъ испытать примѣненіе тѣхъ же катализаторовъ и къ другимъ типамъ конденсаціи, и прежде всего, примѣнить ихъ для полученія тіофена. Опыты въ этомъ направленіи были произведены при участіи студента Техн. Училища О. Багдосорьянца. Въ качествѣ катализатора пока примѣнялась почти исключительно окись алюминія. Въ реакцію брались ацетиленъ и сѣроводородъ, но конденсація происходитъ и съ парами сѣры.

Опытъ показалъ, что и въ этомъ случаѣ конденсація идетъ хорошо уже при сравнительно низшихъ температурахъ, хотя для сравнительно быстрой конденсаціи требуются температуры нѣсколько болѣе высокія, чѣмъ въ опытахъ Штейнкопфа и Кирхгоффа съ пиритомъ. Реакція здѣсь приводитъ къ образованію тіофена, какъ сильно преобладающаго продукта, который, слѣдовательно, образуется по уравненію.

$$2\ C_2H_2 + H_2S = C_4H_4S + H_2.$$

Кромѣ того, получаются и вышекипящіе продукты, состоящіе главнымъ образомъ изъ гомологовъ тіофена, какъ показываютъ цвѣтныя реакціи и способность давать ртутныя производныя, изъ которыхъ кипяченіемъ съ кислотами можно получать обратно гомологи тіофена. Судя по температурѣ кипѣнія слѣдующей, послѣ тіафеновой, главной фракціи, и здѣсь не образуется соединеній съ нечетнымъ числомъ атомовъ углерода въ молекулѣ, и ближайшимъ гомологомъ является, повидимому, этилтіофенъ.

Описанная реакція можетъ представить весьма удобный способъ полученія тіофена въ крупномъ масштабѣ, даже болѣе удобный, чѣмъ способъ Штейнкопфа и Кирхгоффа, такъ какъ сравненіе обоихъ продуктовъ показало, что сырой тіофенъ, полученный съ окисью алюминія, гораздо чище, и, кромѣ того, здѣсь не происходитъ обугливанія ацетилена во сколько-нибудь значительномъ количествѣ, что имѣетъ мѣсто въ сильной степени въ условіяхъ Штейнкопфа и Кирхгоффа.

---

[1]) См. ниже. Chem. Ztg. Repert. *1894*, 89.

Въ противоположность мнѣнію этихъ авторовъ я полагаю, что и у нихъ имѣетъ мѣсто каталитическій процессъ, при чемъ катализаторомъ является самъ пиритъ и односѣрнистое желѣзо, или только одно изъ этихъ веществъ.

Являлось интереснымъ установить, не можетъ ли съ водой происходить реакція, аналогичная реакціи съ сѣроводородомъ и амміакомъ, которая, слѣдовательно, приводила бы къ образованію фурана:

$$2\ C_2H_2 + H_2O = C_4H_4O + H_2$$

Дѣйствительно, пропусканіе ацетилена и паровъ воды черезъ окись алюминія при 400° — 425° дало конденсатъ, въ которомъ удалось качественной реакціей (зеленое окрашиваніе лучинки, пропитанной соляной кислотой и высушенной) обнаружить присутствіи фурана.

Уже сравнительно недавно была испытана конденсація сухаго ацетилена. При пропусканіи ацетилена черезъ нагрѣтую окись алюминія получается жидкій конденсатъ, уже начиная отъ температуры ниже 400°, который состоитъ, главнымъ образомъ, изъ углеводородовъ непредѣльныхъ и ароматическихъ. Въ конденсатѣ найденъ бензолъ, хотя въ количествѣ менѣе десяти процентовъ всего жидкаго продукта. Предварительное изслѣдованіе показываетъ на то, что составъ получающагося конденсата отличается отъ состава конденсата въ опытахъ Бертело и Рих. Мейера значительнымъ содержаніемъ непредѣльныхъ углеводородовъ, а также, повидимому, отсутствіемъ углеводородовъ, съ нечетнымъ числомъ атомовъ углерода въ молекулѣ. Въ настоящее время уже начато подробное изслѣдованіе конденсата.

При конденсаціи ацетилена съ амміакомъ черезъ нагрѣтую окись алюминія въ нѣкоторыхъ случаяхъ замѣчались выдѣленія небольшаго количества кристалловъ. Эти кристаллы были отдѣлены и подвергнуты изслѣдованію, которое показало, что кристаллическое вещество представляетъ ни что иное, какъ алдегидъ-амміакъ. Послѣдній могъ образоваться изъ ацетилена присоединеніемъ воды и амміака. Какъ извѣстно, Кучеровымъ еще тридцать пять лѣтъ назадъ была установлена способность ацетилена присоединять воду и давать алдегидъ подъ вліяніемъ солей окиси ртути [1]).

---

[1]) Въ настоящее время эта реакція, страннымъ образомъ, явилась предметомъ германской привиллегіи, выданной фирмѣ Грюнштейнъ во Франкфуртѣ на Майнѣ. См. CbI. *1914*, I, 716.

Образованіе алдегидъ-амміака изъ ацетилена въ условіяхъ моихъ опытовъ привело меня къ предположенію, что и въ этихъ случаяхъ первой реакціей является присоединеніе къ ацетилену воды и образованіе уксуснаго алдегида, при чемъ уже послѣдній вступаетъ въ реакцію конденсаціи, отщепляя воду, которая затѣмъ снова соединяется съ ацетиленомъ и т. д. Согласно этому предположенію, слѣды воды, присутствія которыхъ невозможно избѣжать, играли бы также роль катализатора.

Съ такимъ предположеніемъ находятся въ согласіи результаты моихъ опытовъ, показавшихъ, что при пропусканіи влажнаго ацетилена и амміака черезъ нагрѣтыя трубки, наполненныя окислами тяжелыхъ металловъ типа RO, какъ напр. FeO, ZnO,NiO, получается алдегидъ-амміакъ уже въ качествѣ главнаго продукта. Пропусканіе черезъ тѣ же окислы влажнаго ацетилена безъ амміака даетъ жидкій продуктъ, въ которомъ, кромѣ высококипящихъ веществъ, обнаружено присутствіе уксуснаго алдегида и кротоноваго алдегида.

Съ другой стороны, при вышеуказанномъ предположеніи относительно механизма реакцій кондинсаціи слѣдовало ожидать, что уксусный алдегидъ можетъ дать всѣ тѣ реакціи конденсаціи, которыя обнаружены для ацетилена.

Относительно конденсаціи алдегидовъ съ амміакомъ мною совмѣстно со студ. Техн. Училищ. П. С. Панютинымъ уже ранѣе былъ произведенъ рядъ опытовъ [1]), устанавливающихъ, что при пропусканіи алдегидовъ съ амміакомъ черезъ окись алюминія при температурахъ выше 300° могутъ быть получены всѣ тѣ пиридиновыя основанія, которыя въ прежнее время были получены разными изслѣдователями реакціей алдегидовъ съ амміакомъ въ иныхъ условіяхъ [2]), и кромѣ того, былъ установленъ новый типъ конденсаціи алдегидовъ съ амміакомъ, приводящій къ образованію гомологовъ пиридина съ боковой цѣпью въ γ-положеніе.

Такъ, напр., при пропусканіи черезъ нагрѣтую до 360° окись алюминія амміака и смѣси уксуснаго и бензойнаго алдегидовъ получается, кромѣ α-фенилпиридина, также и γ-фенилпиридинъ.

---

[1]) Доложено въ засѣданіи отдѣленія химіи Московскаго Общества Любителей Естеств., антр. и этн. 11 декабря 1913 г. и вскорѣ будетъ опубликовано отдѣльной статьей.

[2]) Ср. А. Чичибабинъ. Синтезы пиридиновыхъ основаній изъ алдегидовъ и амміака. Ж. Р. Х. О., 37, 1229 *(1905)*.

Образованіе α-фенилпиридина можетъ быть выражено уравненіемъ.

$$\begin{array}{ll} CHO - CH_3 & CHO - C_6H_5 \\ CH_3 - CHO & NH_3 \end{array} = \text{(пиридиновое кольцо, N)} \, C_6H_5 + H_2 + 3H_2$$

а образованіе γ-фенилпиридина отвѣчаетъ уравненію:

$$C_6H_5CHO \quad \begin{array}{l} CH_3 - CHO \\ CH_3 - CHO \end{array} \quad NH_3 = C_6H_5 - \langle \quad \rangle N + H_2 + 3H_2O$$

Изъ вышеуказанныхъ продуктовъ конденсаціи ацетилена съ амміакомъ два, а именно, α-пиколинъ и альдегидъ-коллидинъ, были уже раньше обнаружены въ качествѣ продуктовъ конденсаціи съ амміакомъ уксуснаго алдегида.

Теперь мною установлено, что при пропусканіи уксуснаго алдегида съ амміакомъ черезъ нагрѣтую окись алюминія, кромѣ другихъ продуктовъ, получается также и пирролъ, образующійся по уравненію.

$$\begin{array}{l} CH_3CHO \\ CH_3\,CHO \end{array} + NH_3 = \begin{array}{l} CH - CH \\ | \\ CH - CH \end{array} \rangle NH + H_2O + 2H_2O$$

И съ другой стороны, опытъ пропусканія черезъ трубку съ окисью алюминія при 350°—420° ацетилена, амміака и паровъ бензойнаго алдегида показалъ, что и здѣсь получается, кромѣ другихъ продуктовъ, смѣсь α- и γ-фенилпиридиновъ.

Кромѣ того, мною было обнаружено, что при пропусканіи черезъ нагрѣтую окись алюминія смѣси паровъ уксуснаго алдегида (или паралдегида) съ сѣроводородомъ можетъ получаться довольно значительное количество тіофена, согласно уравненію:

$$\begin{array}{l} CH_3CHO \\ CH_3\,CHO \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH - CH \\ | \\ CH - CH \end{array} \rangle S + H_2 + H_2O$$

Наконецъ, рядъ опытовъ пропусканія паровъ одного уксуснаго алдегида (или паралдегида) черезъ окись алюминія и другіе окислы трехатомныхъ и четырехатомныхъ металловъ [1]) показалъ,

---

[1]) Эти опыты находятся въ необъяснимомъ противорѣчіи съ опытами В. Н. Ипатьева (Ж. Р. Х. О., **38**, 92 *(1906)*), утверждавшаго, что при пропусканіи уксуснаго алдегида черезъ окись алюминія при 420°—480° онъ почти вовсе не измѣняется и лишь полимеризуется въ паралдегидъ.

что, кромѣ другихъ продуктовъ конденсаціи (кротоновый алдегидъ и повидимому, углеводороды [1]), получаются въ замѣтныхъ количествахъ фуранъ и его гомологи. Образованіе фурана отвѣчаетъ уравненію:

$$\begin{matrix} CH_3CHO \\ CH_3CHO \end{matrix} = \begin{matrix} CH - CH \\ | \\ CH - CH \end{matrix} \!\!>\! O + H_2O + H_2.$$

Является ли уксусный алдегидъ, согласно вышеуказанному предположенію, дѣйствительно, первымъ продуктомъ, образующимся изъ ацетилена подъ вліяніемъ металлическихъ окисловъ, или же, наоборотъ, пришлось бы признать, что при конденсаціяхъ уксуснаго алдегида изъ него путемъ отщепленія воды можетъ образоваться ацетиленъ, во всякомъ случаѣ вышеописанными опытами можно считать вполнѣ доказаннымъ глубокое сходство реакцій конденсаціи ацетилена съ одной стороны и уксуснаго алдегида—съ другой. Это обстоятельство позволяетъ высказать увѣренность, что и въ другихъ случаяхъ, гдѣ въ реакціи участвуетъ уксусный алдегидъ, тѣ же продукты могутъ быть получаемы во многихъ случаяхъ и изъ ацетилена въ присутствіи соотвѣтствующихъ металлическихъ окисловъ.

Въ этомъ направленіи былъ предпринятъ пока еще слѣдующій опытъ. По извѣстной реакціи Дебнера-Миллера, уксусный алдегидъ съ анилиномъ даетъ α-метилхинолинъ (хинальдинъ). Произведенный мною опытъ пропусканія черезъ окись алюминія при 360° — 420° ацетилена и паровъ анилина далъ, кромѣ другихъ продуктовъ, индолъ, а также и гомологи хинолина, хотя въ преобладающемъ количествѣ получался не хинальдинъ, а лепидинъ (γ-метилхинолинъ). Тщательное изслѣдованіе продукта реакціи Дебнера-Миллера показало мнѣ, что и при этой реакціи можетъ получаться, кромѣ хинальдина, также въ небольшомъ количествѣ и лепидинъ.

Подробное изслѣдованіе большинства описанныхъ здѣсь реакцій ведется мною, отчасти совмѣстно съ учениками въ лабораторіяхъ органической химіи Моск. Технич. Училища и Университета Шанявскаго. Изъ нихъ часть изслѣдованій уже закончена и будетъ подробно опубликована въ ближайшемъ будущемъ.

27 января 1915 г.

---

[1]) При прежнихъ опытахъ они были оставлены безъ вниманія. Между тѣмъ, было бы весьма интересно установить присутствіе или отсутствіе бензола. Эти опыты будутъ вскорѣ поставлены.

Изъ лабораторіи органической химіи Московскаго Техническаго Училища.

Замѣтка по вопросу о причинахъ образованія природной нефти.

А. Е. Чичибабина.

Результаты опытовъ, вкратцѣ описанныхъ въ предыдущемъ сообщеніи, представляютъ интересъ и въ томъ отношеніи, что они обѣщаютъ пролить нѣкоторый свѣтъ въ вопросъ о происхожденіи гетероциклическихъ азотъ-и сѣру-содержащихъ веществъ въ продуктахъ сухой перегонки, и, что еще важнѣе, — въ вопросъ о происхожденіи нефти.

Уже съ давнихъ поръ я являюсь убѣжденнымъ сторонникомъ гипотезы минеральнаго происхожденія нефти, уже потому, что углеродистыя соединенія — особенно карбиды и въ частности углеводороды — весьма распространены во вселенной, при чемъ напр., въ кометахъ и туманностяхъ врядъ ли можно допустить ихъ происхожденіе за счетъ органической жизни, подобной земной. Геологическія соображенія также не даютъ основанія предположить образованіе громадныхъ залежей углеводородовъ органическаго и въ особенности животнаго происхожденія [1]).

Мое убѣжденіе нисколько не было поколеблено открытіемъ оптическаго вращенія нефтей различнаго происхожденія. Недавно на страницахъ Журнала Р. Ф. Х. О-ва Н. М. Кижнеромъ [2]) были высказаны соображенія о возможныхъ причинахъ „естественнаго" происхожденія оптической дѣятельности нефти при условіи ея минеральнаго происхожденія, подобныя тѣмъ, какія уже высказывались относительно естественныхъ причинъ происхожденія оптической дѣятельности въ организмахъ.

Какъ я неоднократно высказывался по этому поводу своимъ слушателямъ при чтеніи курса органической химіи, такія соображенія по отношенію къ частному вопросу объ оптической дѣятельности нефти являются пока излишними для всякаго химика,

---

[1]) См. напр. брошюру В. Д. Соколова. Гипотеза космическаго происхожденія нефти. Москва 1912 г. Съ уважаемымъ ея авторомъ я не могу лишь согласиться въ томъ отношеніи, что его гипотеза относитъ образованіе нефти къ временамъ еще болѣе отдаленнымъ, чѣмъ время формированія земли.

[2]) Ж. Р. Х. О., **46**, 1428 *(1914)*.

не предполагающаго, что оптическое вращеніе въ мірѣ произошло какимъ-либо чудеснымъ путемъ, напр., при участіи жизненной силы.

Съ другой стороны, мы знаемъ, что каждая молекула оптически дѣятельнаго вещества, вступая въ реакціи съ другими молекулами, можетъ вызвать образованіе цѣльнаго ряда новыхъ оптически дѣятельныхъ молекулъ, и, если на землѣ существовали и существуютъ условія, дающія въ ограниченное время начало одной оптически дѣятельной молекулѣ, то въ теченіе длинныхъ геологическихъ періодовъ, когда преемственно совершались жизненные процессы, а можетъ быть отчасти и еще раньше этого времени, оптическое вращеніе должно было накопляться до тѣхъ поръ, пока не наступилъ естественный предѣлъ, обусловленный равновѣсіемъ образованія оптически-дѣятельныхъ молекулъ и превращенія ихъ въ оптически недѣятельныя.

Въ виду этого при сужденіи о возможности минеральнаго происхожденія нефти, также преемственно развивавшейся въ теченіе длинныхъ геологическихъ періодовъ, не сторонники минеральной гипотезы должны обосновывать возможность „естественнаго" происхожденія оптической дѣятельности нефти, а наоборотъ, ея противники должны доказать невозможность такого происхожденія, если только они желаютъ воспользоваться оптической дѣятельностью, какъ аргументомъ противъ минеральной гипотезы. Другими словами, пока мы не знаемъ точно причинъ образованія оптической дѣятельности въ организмахъ, оптическая дѣятельность нефти не является доводомъ ни за, ни противъ гипотезы ея минеральнаго происхожденія.

Возможность происхожденія главныхъ составныхъ частей нефти, „углеводородовъ", изъ простѣйшихъ углеводородовъ путемъ каталитическихъ процессовъ неопровержимо доказана опытами Сабатье и его сотрудниковъ для катализа въ присутствіе металловъ и опытами В. Н. Ипатьева, а отчасти и описанными выше моими опытами, по отношеніи къ каталитическимъ реакціемъ въ присутствіе окисловъ и солей. Весьма вѣроятно, что въ природѣ катализаторами, могутъ являться вещества того и другаго класса, при чемъ мѣстныя различія въ этомъ отношеніи обусловливаютъ и отличія въ свойствахъ получающихся природныхъ продуктовъ.

Присутствіе же въ нефти азота-и сѣру-содержащихъ веществъ истолковывалось нѣкоторыми химиками, какъ доказательства ея органическаго происхожденія. Мои опыты показываютъ, что не

менѣе легко ихъ образованіе можно объяснить и естественными минеральными процессами, а существованіе нефтей, особенно богатыхъ сѣрнистыми соединеніями, какъ техасская нефть [1]), содержащая до 2,5% сѣры, или одна изъ итальянскихъ нефтей [2]), содержащая даже до 4,7% сѣры, а также существованіе нефтей, богатыхъ азотомъ, — какова, напр., алжирская нефть [3]), содержащая болѣе 2% азота, или калифорнійская нефть [4]) съ содержаніемъ до 2,39% азота, въ которой Мабери предполагаетъ 20 — 25% азотистыхъ веществъ, — легче объяснить реакціями, подобнымъ мною описаннымъ, чѣмъ путемъ ихъ животнаго происхожденія [5]).

Химическій характеръ сѣрнистыхъ и азотистыхъ соединеній нефти, поскольку эти соединенія изслѣдованы, согласуется съ гипотезой ихъ происхожденія путемъ процессовъ, аналогичныхъ мною описаннымъ.

Такъ, для разныхъ сортовъ нефти обнаружено присутствіе тіофена и его производныхъ [6]).

Многочисленные изслѣдователи обнаружили присутствіе въ нефти высшихъ пиридиновыхъ и, вѣроятно, гидропиридиновыхъ основаній. Имѣется указаніе и относительно присутствія въ нефти пиррола [7]). Несомнѣнно, что низшія пиридиновыя основанія, легко растворимыя въ водѣ, должны легко удаляться изъ нефти и, быть можетъ, скопляться въ водѣ нефтяныхъ скважинъ.

Дальнѣйшее изученіе сѣрнистыхъ и азотистыхъ соединеній нефти, съ одной стороны, и каталитическихъ процессовъ конденсаціи простѣйшихъ углеводородовъ, подобныхъ мною открытымъ, съ — другой — должно показать, насколько глубока аналогія въ составѣ и строеніи веществъ того и другого происхожденія.

---

[1]) Mabery. Chemik. Ztg. Repert., **25**, 190 *(1901)*.

[2]) Copans. Congr. intern. Petrol. Bukarest. *1907*, **2**, 319.

[3]) Neuburger. Intern. Petr. Kongr. Paris. *1900*, 47 и 60.

[4]) Mabery. Journ. Chem. Soc., **80**, I, 441 *(1901)*; Journ. Soc. chem. Jnd., **19**, 505 *(1900)*.

[5]) Интересно, что согласно Пекхаму (Amer. Journ. of Sciense, **48**, 251 *(1894)* содержаніе азота въ глубинныхъ нефтяхъ значительнѣе, чѣмъ въ тѣхъ, которыя находятся близко къ земной поверхности.

[6]) См. Engler. Das Erdöl. I, Band. Leipzig. *1911*, стр. 472 и далѣе

[7]) Engler., стр. 481 и проч.

Критика гипотезы А. Г. Гурвича: „О физико-химической силѣ притяженія.

Н. А. Колосовскаго.

Въ прошломъ году на страницахъ настоящаго журнала появилась статья А. Г. Гурвича: „О физико-химической силѣ притяженія“ [1]), въ которой авторъ, на основаніи своихъ опытовъ надъ адсорбціей и распредѣленіемъ веществъ между двумя растворителями, заключаетъ о существованіи новой физико-химической силы притяженія, отличной отъ ранѣе извѣстныхъ силы притяженія физической и силы химическаго сродства.

Насколько намъ извѣстно, то, что обыкновенно называется физической силой притяженія, дѣйствуетъ между молекулами вещества, тогда, какъ силы химическаго сродства порождаютъ взаимодѣйствіе атомовъ. Между чѣмъ и чѣмъ дѣйствуетъ физико-химическая сила А. Г. Гурвича остается совершенно невыясненнымъ. Кромѣ того, введеніе подобной гипотезы нисколько не подвигаетъ впередъ вопроса объ явленіи растворенія, какъ это полагаетъ авторъ ея.

Не распространяясь далѣе о существованіи или небытіи подобной физико-химической силы, мы считаемъ необходимымъ замѣтить, что самая основа, на которой авторъ желаетъ построить свою гипотезу, является весьма не прочной.

Къ мысли о существованіи вышеупомянутой силы А. Г. Гурвичъ пришелъ, замѣтивъ несоотвѣтствіе изслѣдованныхъ имъ случаевъ адсорбціи и распредѣленія съ теоретическими формулами Фрейндлиха и Нернста, выражающими эти явленія.

Такъ, вмѣсто обыкновенной формулы вида:

$$y = Kx^n,$$

авторъ предлагаетъ, напр., для распредѣленія валерьяновой кислоты между бензиномъ и сѣрной кислотою, выраженіе:

$$y = 30 + 32\,x^{0,5} - 4\,x.$$

Почему авторъ выбралъ именно эту формулу, а не какую-нибудь другую, ибо можно подобрать ихъ безчисленное множество, — неизвѣстно.

---

[1]) А. Г. Гурвичъ. Ж. Р. Х. О., **46**, 401 *(1914)*.

Уже само собою очевидно, что обыкновенно употребляемая интерполяціонная формула вида:

$$y = A + Bx + Cx^{r} + \ldots\ldots.$$

всегда можетъ выразить явленіе съ желаемой степенью точности.

Изъ того факта, что нѣкоторое явленіе выражается только что приведенной параболической формулою, до сихъ поръ никто не заключалъ о существованіи новыхъ силъ, а тѣмъ паче совершенно произвольнаго вида формула Гурвича не даетъ никакого права дѣлать подобныя заключенія.

Наконецъ, чтобы еще болѣе прочно обосновать нашу критику гипотезы Гурвича, мы перечислили его экспериментальныя данныя и нашли, что они могутъ быть выражены съ совершенно одинаковой точностью, какъ формулами, предлагаемыми А. Г. Гурвичемъ, такъ и теоретическими формулами Фрейндлиха и Нернста.

Въ прилагаемыхъ таблицахъ p и p' представляютъ собою концентраціи изслѣдуемаго вещества въ обоихъ растворителяхъ, или въ растворителѣ и въ адсорбирующемъ веществѣ, y обозначаетъ перемѣнную формулы Фрейндлиха и Нернста, $\frac{100\,(p'-y)}{p'}$ процентное отклоненіе ея отъ опытныхъ данныхъ; y' представляетъ перемѣнную различныхъ формулъ Гурвича и $\frac{100\,(p'-y')}{p'}$ процентное отклоненіе ихъ отъ тѣхъ же опытныхъ данныхъ; $K^{\frac{1}{m}} = \frac{p^{\frac{n}{m}}}{p'}$ постоянный коэффиціентъ распредѣленія [1]).

Какъ видно изъ приведенныхъ таблицъ, формулы А. Г. Гурвича не представляютъ никакихъ преимуществъ, въ смыслѣ точности выраженія явленій, передъ формулами Фрейндлиха и Нернста. Онѣ обладаютъ только крупными недостатками, именно: отсутствіемъ теоретическаго смысла и своею сложностью, заключающейся въ томъ, что для каждаго частнаго случая формулы пріобрѣтаютъ новый видъ.

При перечисленіи данныхъ А. Г. Гурвича, для нахожденія постоянныхъ формулъ Нернста, мы руководствовались слѣдующими соображеніями:

---

[1]) Постоянство коэффиціента распредѣленія несовмѣстимо съ формулами А. Г. Гурвича.

Таблица 1.

Распредѣленіе бензойной кислоты между бензиномъ и флоридиномъ.

(См. таблицы 1 и 4 въ работѣ А. Г. Гурвича.)

Бензойная кислота. Въ бензинѣ p	Въ флоридинѣ p'	$y = 5{,}38\ p^{0{,}0857}$: y	$p'-y$	$\frac{100(p'-y)}{p'}$	$y' = 3{,}5 + 1{,}8\ p^{0{,}31}$: y'	$p'-y'$	$\frac{100(p'-y')}{p'}$	$K^{\frac{1}{m}} = \frac{p^{0{,}086}}{p'}$
0,0097	3,83	3,61	+ 0,22	+ 6,1%	3,92	— 0,09	— 2,3%	0,176
0,049	4,18	4,15	+ 0,03	+ 0,7	4,21	— 0,03	— 0,7	0,185
0,079	4,37	4,33	+ 0,04	+ 0,9	4,33	+ 0,04	+ 0,9	0,184
0,119	4,47	4,48	— 0,01	— 0,2	4,44	+ 0,03	+ 0,7	0,186
0,195	4,59	4,67	— 0,08	— 1,7	4,58	+ 0,01	+ 0,2	0,192
0,246	4,80	4,77	+ 0,03	+ 0,6	4,67	+ 0,13	+ 2,8	0,185
0,416	4,83	4,99	— 0,16	— 3,2	4,88	— 0,05	— 1,0	0,192
1,12	5,38	5,43	— 0,05	— 0,9	—	—	—	0,188
2,21	5,83	5,76	+ 0,07	+ 1,2	—	—	—	0,184
							Средн.	0,186

Таблица 2.

Распредѣленіе бензойной кислоты между бензиномъ [1]) и флоридиномъ.

(См. таблицы 2 и 5 въ работѣ А. Г. Гурвича.

Бензойная кислота. Въ бензинѣ p	Въ флоридинѣ p	$y = 7{,}69\ p^{0{,}1025}$: y	$p'-y$	$\frac{100(p'-y)}{p'}$	$y' = 3{,}4 + 4{,}6\ p^{0{,}5}$: y'	$p'-y'$	$\frac{100(p'-y')}{p'}$	$K^{\frac{1}{m}} = \frac{p^{0{,}1025}}{p'}$
0,004	4,65	4,37	+ 0,28	+ 6,0%	4,80	— 0,15	— 3,1%	0,122
0,014	4,90	4,97	— 0,07	— 1,4	5,00	— 0,10	— 2,0	0,132
0,019	5,16	5,12	+ 0,04	+ 0,8	5,07	+ 0,09	+ 1,8	0,129
0,041	5,40	5,54	— 0,14	— 2,6	5,29	+ 0,11	+ 2,1	0,133
0,082	5,83	5,95	— 0,12	— 2,1	5,57	+ 0,26	+ 4,7	0,133
0,148	6,23	6,32	— 0,09	— 1,4	5,91	+ 0,32	+ 5,4	0,132
0,372	6,58	6,95	— 0,37	— 5,6	6,60	— 0,02	— 0,3	0,137
0,357	7,51	7,48	+ 0,03	+ 0,4	—	—	—	0,129
0,052	8,05	7,75	+ 0,30	+ 3,7	—	—	—	0,125
							Средн.	0,130

[1]) Бензинъ былъ очищенъ повторнымъ нитрованіемъ.

Таблица 3.

Распредѣленіе валерьяновой кислоты между бензиномъ и флоридиномъ.

(См. таблицы 3 и 6 въ работѣ А. Г. Гурвича).

Валерьяновая кислота.		$y = 5{,}38\, p^{0{,}082}$			$y' = 3{,}8 + 1{,}4\, x^{0{,}293}$				
Въ бензинѣ p	Въ флоридинѣ p'	y	$p' - y$	$\frac{100(p' - y)}{p'}$	y'	$p' - y'$	$\frac{100(p' - y')}{p'}$	$K^{\frac{1}{m}} = \frac{p^{0{,}082}}{p'}$	$K^{\frac{1}{m}} = \frac{p^{0{,}086}}{p'}$
0,036	4,24	4,09	+ 0,15	+ 3,5%	4,33	− 0,09	− 2,1%	0,180	0,178
0,22	4,74	4,83	− 0,10	− 2,1	4,70	+ 0,03	+ 0,7	0,190	0,186
0,55	5,14	5,11	+ 0,03	+ 0,6	4,98	+ 0,16	+ 3,2	0,185	0,185
2,26	5,46	5,74	− 0,28	− 5,1	5,58	− 0,12	− 2,1	0,196	0,197
2,97	5,62	5,87	− 0,25	− 4,4	5,74	− 0,12	− 2,1	0,195	0,196
3,21	5,58	5,91	− 0,33	− 5,9	5,79	− 0,21	− 3,6	0,197	0,198
5,82	6,09	6,21	− 0,12	− 2,0	6,18	− 0,09	− 1,5	0,190	0,191
6,11	6,08	6,23	− 0,15	− 2,5	6,22	− 0,14	− 2,2	0,191	0,192
9,14	6,59	6,44	− 0,15	+ 2,3	6,53	+ 0,06	+ 1,0	0,182	0,184
14,00	6,99	6,67	+ 0,32	+ 4,6	6,95	+ 0,04	+ 0,6	0,178	0,180
14,43	7,01	6,68	+ 0,33	+ 4,7	—	—	—	0,178	0,180
23,13	7,60	6,95	+ 0,65	+ 8,6	—	—	—	0,170	0,172
							Среднее. . .	0,186	0,186

Таблица 4.

Распредѣленіе валерьяновой кислоты между бензиномъ и сѣрной кислотою.

(См. таблицы 7 и 8 въ работѣ А. Г. Гурвича.)

Валерьяновая кислота.		$y = 37{,}59\ p^{0,11}$			$K^{\frac{1}{m}} = \frac{p^{0,11}}{p'}$
Въ бензинѣ p	Въ H_2SO_4 p'	y	$p' - y$	$\frac{100(p' - y)}{p'}$	
0,007	23,8	21,8	+ 2,0	+ 8,4% [1]	0,0244
0,04	26,1	26,4	— 0,3	— 1,1	0,0269
0,20	30,7	31,4	— 0,7	— 2,2	0,0273
0,29	32,7	32,8	— 0,1	— 0,3	0,0267
0,58	35,2	35,4	— 0,2	— 0,6	0,0268
1,00	36,7	37,6	— 0,9	— 2,4	0,0273
1,48	38,1	39,2	— 1,1	— 2,8	0,0268
1,62	39,5	39,6	— 0,1	— 0,2	0,0267
2,61	41,4	41,8	— 0,4	— 1,0	0,0268
3,64	43,5	43,3	+ 0,2	+ 0,5	0,0265
4,78	44,8	44,7	+ 0,1	+ 0,2	0,0265
7,60	46,4	47,0	— 0,6	— 1,3	0,0269
				Среднее .	0,0266

Если распредѣляющееся вещество обладаетъ одинаковымъ молекулярнымъ вѣсомъ въ обоихъ растворителяхъ, то, согласно закону Нернста, отношеніе концентраціи даннаго вещества въ одномъ изъ растворителей къ его концентраціи въ другомъ, при опредѣленной температурѣ, будетъ величиною постоянной.

Измѣненіе коэффиціента распредѣленія указываетъ на различіе между величинами молекулярнаго вѣса даннаго вещества въ обоихъ растворителяхъ.

Обозначая черезъ m и n степень ассоціаціи (или диссоціаціи)

---

[1]) Какъ въ данномъ случаѣ, такъ и въ другихъ подобныхъ, для очень слабыхъ концентрацій наблюдаются значительныя отклоненія. Этотъ фактъ легко объясняется тѣмъ обстоятельствомъ, что при этихъ концентраціяхъ точность опредѣленій сравнительно не велика.

распредѣляемаго тѣла въ первомъ и во второмъ растворителѣ, отношеніе:

$$\frac{(p)^n}{(p')^m} = K$$

должно быть постояннымъ.

Отношеніе $\frac{n}{m}$ легко опредѣляется изъ уравненія:

$$\frac{n}{m} = \frac{\lg p' + \lg \sqrt[m]{K}}{\lg p.}$$

Величина $\lg \sqrt[m]{K}$ можетъ быть опредѣлена изъ двухъ экспериментальныхъ данныхъ по уравненію:

$$\lg \sqrt[m]{K} = \frac{\lg p_1 \lg p_2' - \lg p_1' \lg p_2}{\lg p_2 - \lg p_1},$$

гдѣ p_1 и p_2 обозначаютъ концентраціи въ первомъ растворителѣ, а p'_1 и p'_2 соотвѣтствующія имъ концентраціи во второмъ.

Но въ виду того, что погрѣшности двухъ любыхъ экспериментальныхъ данныхъ (особенно при крайнихъ концентраціяхъ) могутъ оказать значительное вліяніе на найденное значеніе $\lg \sqrt[m]{K}$, то опредѣленіе величины этой постоянной должно производить нѣсколько разъ съ различными данными, взятыми попарно, и вычислить затѣмъ ея среднее значеніе.

Дѣйствительно, идя такимъ путемъ, намъ удалось согласовать экспериментальныя данныя А. Г. Гурвича съ законами распредѣленія. Поэтому, если А. Г. Гурвичъ, только на основаніи мнимаго несоотвѣтствія его опытовъ съ теоріей Нернста, предлагаетъ допустить существованіе особой физико-химической силы притяженія (хотя мы должны признаться, что непосредственная связь между этимъ несоотвѣтствіемъ и теоретическими заключеніями автора отъ насъ ускользаетъ), то мы принуждены отъ подобной гипотезы отказаться.

Примѣчаніе: При производствѣ вышеприведенныхъ вычисленій, мы наткнулась на одинъ поразительный фактъ, заключающій, въ томъ, что распредѣленіе между бензиномъ и флоридиномъ, какъ бензойной, такъ и валерьяновой кислоты, выражается тѣмъ-же самымъ уравненіемъ:

$$y = 5{,}38\, p^{0{,}086}.$$

Дѣйствительно въ табл. 1-ой приведены коэффиціенты распредѣленія бензойной кислоты вычисленные по формулѣ:

$$K^{\frac{1}{m}} = \frac{p^{0,086}}{p'} = 0,186.$$

Въ третьей-же таблицѣ для валерьяновой кислоты также провѣрено постоянство коэффиціента распредѣленія между тѣми-же растворителями:

$$K^{\frac{1}{m}} = \frac{p^{0,086}}{p'} = 0,186.$$

Мы не имѣемъ возможности судить о теоретическомъ значеніи этого факта, доколѣ онъ остается единичнымъ, но полагаемъ, что, при накопленіи новаго матеріяла, настоящее наблюденіе будетъ представлять особенный интересъ.

Петроградъ.
Февраль 1915 г.

Изъ физико-химической лабораторіи Кіевскаго Политехническаго Института.

Іонизація бромныхъ растворовъ трехлористаго іода [1].

В. А. Плотникова и В. Е. Рокотяна.

I. Общій обзоръ.

Въ предыдущемъ [2]) нашемъ сообщеніи было показано, что бромные растворы іода довольно хорошо проводятъ электрическій токъ; электропроводность объясняется іонизаціей образовавшихся въ растворѣ іодобромидовъ. Описанныя ниже опредѣленія электропроводности бромныхъ растворовъ трехлористаго іода представляютъ новый примѣръ изъ той же области неводныхъ растворовъ. Какъ въ томъ, такъ и въ другомъ случаѣ растворитель обладаетъ незначительной діэлектрической константой (3,18), а электролитъ относится къ числу аномальныхъ; іодъ, обычно электроотрицательный, выступаетъ здѣсь въ качествѣ катіона.

---

[1]) Изъ серіи „Изслѣдованія по электрохиміи неводныхъ растворовъ“ сообщеніе XIII (XII-е; **45**, 1529).

[2]) Ж. Р. Х. О., **45**, 193 [*1913*].

Что электролитическая проводимость не находится въ непосредственной зависимости отъ величины діэлектрической константы растворителя,—въ настоящее время можно считать твердо установленнымъ. Для растворителей съ незначительной діэлектрической константой найденъ цѣлый рядъ хорошо проводящихъ растворовъ, а въ работахъ Вальдена, Каленберга, Каррары и др. можно найти много примѣровъ, показывающихъ, что при переходѣ отъ растворителя съ бóльшей діэлектрической константой (*DE*) къ растворителю съ меньшей *DE* — электропроводность однихъ электролитовъ увеличивается, другихъ—уменьшается. На непригодность гипотезы, по которой величина „диссоцiирующей силы", должна зависѣть отъ *DE*, уже давно было указано [1]); въ послѣднее время Бекманъ и Турнеръ [2]) снова обращаютъ вниманіе на факты, противорѣчащіе этой гипотезѣ.

Но обычные электролиты, „соли", хорошо проводящія токъ въ водныхъ растворахъ, оказываются непроводниками въ растворителяхъ съ малой *DE*, рѣзко отличающихся отъ воды по составу и по электрохимическимъ свойствамъ. Вслѣдствіе этого для многихъ растворителей весьма трудно подобрать соотвѣтствующіе электролиты; для неводныхъ растворовъ требуются и особые „неводные" электролиты. Такъ, напримѣръ, для бромныхъ растворовъ до настоящаго времени удалось найти электролиты: PBr_5, $SbBr_3$, нѣкоторые комплексы бромистаго алюминія и іодъ (вѣрнѣе, іодобромиды); теперь этотъ списокъ можно увеличить новымъ „бромнымъ" электролитомъ: JCl_3.

Въ виду интереса, который представляетъ электропроводность треххлористаго іода, желательно было найти и другіе растворители, которые давали бы съ JCl_3 проводящіе токъ растворы. Въ поискахъ проводящей „пары" нами были испробованы слѣдующіе растворители: (въ скобкахъ приведены значенія *DE*): четыреххлористый углеродъ (2,2), четыреххлористый кремній (2,4), хлороформъ (5,1), дихлоруксусная кислота (10).

За исключеніемъ дихлоруксусной кислоты, всѣ перечисленныя вещества образуютъ съ JCl_3 не проводящіе или почти не проводящіе тока растворы.

---

[1]) Литература: Ж. Р. Х. О., **45** *(1913)*, 1529.

[2]) Beckmann und Liesche, Zeit. anorg. Chem., **85** *(1914)*, 42; Turner and Bisset, Journ. Chem. Soc., **105** *(1914)*, 947.

2. Матеріалы и методъ.

Для полученія треххлористаго іода чистый іодъ (Кальбаумовскій resublimatum) перегонялся въ колбу, куда одновременно впускался тщательно высушенный хлоръ; на стѣнкахъ колбы осаждаются оранжево-желтые кристаллы. Для очищенія вещество подвергалось медленной сублимаціи въ атмосферѣ сухого хлора.

Бромъ (самый лучшій Кальбаумовскій препаратъ) сушился фосфорнымъ ангидридомъ и перегонялся надъ окисью барія.

Дихлоруксусная кислота (Kahlb.) сушилась фосф. ангидр. и очищалась фракціонированной перегонкой. Для работъ была взята фракція, перешедшая въ предѣлахъ нѣскольких десятыхъ.

Всѣ препараты перегонялись въ тщательно высушенныя пробирки, которыя тотчасъ же запаивались.

Сосуды для опредѣленія электропроводности были снабжены хорошо притертыми пробками. Электроды были сдѣланы изъ платиновой жести; они не платинировались, такъ какъ на мелкій порошокъ платины галоиды въ нѣкоторыхъ случаяхъ оказываютъ дѣйствіе; но поверхность электродовъ была матовая, чѣмъ отчасти достигается улучшеніе минимума для тѣхъ случаевъ, гдѣ обычно примѣняется платинировка.

Всѣ сосуды и приборы для измѣренія тщательно высушивались. Измѣренія произведены при 25°.

Постоянныя приборовъ для измѣренія электропроводности равнялись 0,0931 и 0,0787.

Растворы готовились непосредственно въ сосудѣ для опредѣленія электропроводности. Трихлоридъ іода пересыпался и отвѣшивался въ атмосферѣ хлора. Для полнаго растворенія кристалликовъ JCl_3 необходимо весьма тщательное взбалтываніе, а иногда даже нагрѣваніе приборчика въ теплой водѣ (30°). Для каждаго наблюденія готовился отдѣльный растворъ.

Электропроводность бромныхъ растворовъ JCl_3 въ теченіе нѣсколькихъ часовъ остается почти безъ измѣненій:

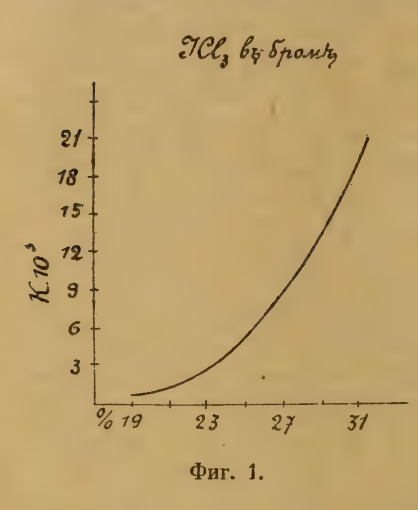
I. 22 февр. Отсчетъ на мостикѣ въ 12 час. — 552; въ 1 ч. — 552; въ 1 ч. 30 мин. — 552; въ 8 час. веч. 545.

II. 20 февр. Отсчетъ въ 12 ч. 30 м. — 622; въ 1 ч. — 625; въ 1 ч. 30 м. — 625; на другой день, 21 февр. для того же раствора — 605.

Еще большимъ постоянствомъ отличаются растворы въ дихлоруксусн. кислотѣ, что указываетъ на отсутствіе химическаго взаимодѣйствія между $CHCl_2 . CO_2H$ и JCl_3 въ условіяхъ опыта.

3. Электропроводность бромныхъ растворовъ JCl_3.

Электропроводность чистаго брома ничтожна; практически, его можно считать непроводникомъ. Прибавленіе къ брому небольшихъ количествъ JCl_3 не производитъ замѣтнаго увеличенія электропроводности, и только начиная съ концентраціи около 18% появляется замѣтная электропроводность, которая затѣмъ быстро возрастаетъ съ концентраціей: удѣльная электропроводность для 30-процентнаго раствора почти въ 30 разъ больше, чѣмъ для 18-процентнаго. Около 32% растворъ становится насыщеннымъ: прибавленіе новыхъ количествъ JCl_3 не вызываетъ измѣненія электропроводности.



Фиг. 1.

Въ прилагаемой таблицѣ K означаетъ удѣльную электропроводность, выраженную въ обратныхъ омахъ, % относятся къ JCl_3.

$K \cdot 10^6$ . . .	7,3	10,5	17,0	21,4	27,8	34,0	54,2
% . . .	18,8	20,5	21,5	21,8	22,35	23,3	24,7
$K \cdot 10^6$ . . .	72,4	97,0	112	122	131	214	
% . . .	25,7	27,0	27,75	28,1	28,5	31,4	

Для вычисленія молекулярной электропроводности необходимо было измѣрить плотность растворовъ. Опредѣленіе плотности вѣсами Вестфаля дало слѣдующіе результаты:

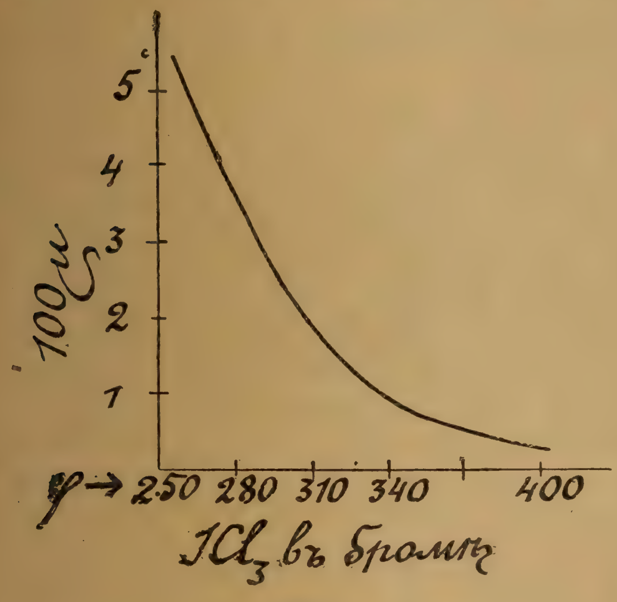
d_{15}^{25}:	3,080	3,0347	2,9775	2,9459	2,9374
$\%JCl_3$: (чист. Br)	0	9,8	20,14	27,1	29,2

На діаграммѣ — фиг. 1 — [плотность—%] полученныя точки лежатъ на одной прямой. Для концентрацій промежуточныхъ плотность опредѣлялась интерполированіемъ.

По плотности и процентному содержанію JCl_3 вычислялся объемъ раствора, заключавшій молекулу JCl_3; φ выражено въ куб. сант. Для молекулярной электропроводности были получены слѣдующіе результаты.

φ	402	380	363	359	350	337
$\mu \cdot 10^4$	29	53	63	76	97	115
φ	327	320	287	284	280	256
$\mu \cdot 10^4$	141	176	322	346	367	546

Какъ показываютъ приведенныя выше числа и кривая на фиг. 2, молекулярная электропроводность быстро падаетъ съ разведеніемъ: при переходѣ отъ φ 256 къ φ 380 $\mu . 10^4$ уменьшается отъ 546 до 53, т. е. съ уменьшеніемъ концентраціи въ $1^1/_2$ раза молекулярная электропроводность уменьшается въ 10 разъ!



Фиг. 2.

Въ сравненіи съ изслѣдованнымъ нами ранѣе іодобромидомъ молекулярная электропроводность JCl_3 оказывается значительно больше: при φ=307 для іодобромида $\mu . 10^4$ равняется около 1, а для JCl_3 при томъ же разведеніи $\mu . 10^4$ равняется около 220.

Такимъ образомъ, измѣненіе молекулярной электропроводности съ концентраціей носитъ такъ называемый „аномальный“ характеръ. Какъ было указано однимъ изъ насъ еще въ 1902 году [1]), уменьшеніе молекулярной электропроводности съ разведеніемъ можно объяснить распаденіемъ комплексныхъ іоновъ. Если при-

---

[1]) Ж. Р. Х. О., **34** (*1902*), 471.

знать JCl_3 бинарнымъ электролитомъ, уравненіе электролитической диссоціаціи выразится слѣдующимъ образомъ:

$$JCl_3 \rightleftarrows \overset{+}{J} + [Cl_3]^{-},$$

гдѣ $[Cl_3]^{-}$ означаетъ комплексный аніонъ, образованный обычнымъ аніономъ хлора $\overset{-}{Cl}$ и нейтральной молекулой Cl_2. Съ разведеніемъ раствора комплексный іонъ распадается

$$[Cl_3]^{-} \rightleftarrows \overset{-}{Cl} + Cl_2,$$

простой же іонъ $\overset{-}{Cl}$ соединяется съ катіономъ $\overset{+}{J}$ въ нейтральную молекулу:

$$\overset{-}{Cl} + \overset{+}{J} = JCl,$$

иначе говоря, съ разведеніемъ раствора хорошо проводящій трихлоридъ іода превращается въ плохо проводящій монохлоридъ.

Но обычная при раствореніи сольватація, безъ сомнѣнія, совершается и здѣсь, и весьма вѣроятно, что уменьшеніе молекулярной электропроводности съ разведеніемъ происходитъ не столько вслѣдствіе распаденія трихлорида, сколько вслѣдствіе распаденія проводящихъ токъ болѣе сложныхъ комплексовъ.

Если считать іодъ трехвалентнымъ, уравненіе электролитической диссоціаціи приметъ видъ:

$$ICl_3 \rightleftarrows \overset{+++}{J} + 3\overset{-}{Cl}.$$

Приведенное ранѣе уравненіе съ іонами $\overset{+}{J}$ и $\overset{-}{Cl_3}$ представлялось болѣе вѣроятнымъ на основаніи опытовъ Бруннера, указывающихъ на выдѣленіе аналогичнаго іона $\overset{-}{Br_3}$ при электролизѣ расплавленнаго JBr. Описанные далѣе опыты съ электролизомъ подтверждаютъ существованіе іоновъ, содержащихъ болѣе одного атома хлора.

5. Электролизъ.

Изслѣдованіе электролиза бромныхъ растворовъ представляется возможнымъ только благодаря Бруннеровскому электроду [1]). Серебряная пластинка, погруженная въ изслѣдуемый растворъ, постепенно покрывается слоемъ галоиднаго серебра; черезъ нѣ-

---

[1]) Zeit. Elektrochem., **18** (*1912*), 368; Ж. Р. Х. О., **44** (*1912*), 1919.

сколько сутокъ прибавка въ вѣсѣ становится весьма незначительной; но если такую выдержанную въ растворѣ пластинку сдѣлать электродомъ, то послѣ электролиза наблюдается значительное прибавленіе въ вѣсѣ и замѣтное на глазъ увеличеніе слоя галоиднаго серебра. Послѣ нѣсколькихъ опытовъ пластинка разсыпается вслѣдствіе превращенія большей ея части въ галоидное серебро.

Несомнѣнно, что при электролизѣ выдѣляющіеся аніоны галоидовъ образуютъ на электродѣ галоидное серебро. Такимъ образомъ, описанный методъ даетъ возможность получить нѣкоторыя указанія на природу выдѣляющихся іоновъ.

Электролизъ производился въ обыкновенной пробиркѣ, плотно закрытой каучуковой пробкой. Катодомъ во всѣхъ опытахъ служила серебряная пластинка; анодъ для брома былъ взятъ платиновый, для $CHCl_2CO_2H$ — серебряный. Серебряныя пластинки выдерживались предварительно въ соотвѣтствующихъ растворахъ JCl_3. Хлористое серебро должно образовать плотную корку, хорошо прилегающую къ массѣ электрода; иначе во время опыта отъ пластинки отрываются кусочки хлористаго серебра. Количество электричества измѣрялось щелочнымъ гремуче-газовымъ вольтаметромъ. Для бромнаго раствора найдено: объемъ газа 13,8 куб. сант. при 18°,2 и 760 мм.; привѣсъ электрода 0,0480 гр. Для іоновъ $\overline{Cl_3}$ требуется: 0,0810 гр.; для іоновъ $\overline{Cl}$: 0,0270. Полученная цифра показываетъ, что вмѣстѣ съ простыми іонами $\overline{Cl}$ выдѣляются и комплексные $\overline{Cl_3}$, въ согласіи съ приведеными ранѣе уравненіями диссоціаціи для моновалентнаго іода. По отношенію къ привѣсу, вычисленному для іоновъ $\overline{Cl_3}$, полученный привѣсъ составляетъ 59,5%. Весьма возможно, что эта цифра ниже дѣйствительной, такъ какъ электроды находились весьма близко другъ отъ друга, вслѣдствіе чего выдѣлявшійся на катодѣ іодъ, диффундируя къ катоду, уменьшалъ концентрацію іоновъ $\overline{Cl_3}$:

$$J_2 + \overline{Cl_3} = 2JCl + \overline{Cl}.$$

Источникомъ ошибки могло также служить отпаденіе кусочковъ AgCl, такъ какъ для бромныхъ растворовъ слой AgCl получался недостаточно плотный.

Для опытовъ въ дихлорукс. кислотѣ найдено:

I. Объемъ газа 21,4 куб. сант. (756,5 мм., 24°,3); привѣсъ анода 0,0480 гр. для іоновъ $\overline{Cl_3}$ вычислено 0.1250.

II. Объемъ 35 куб. сант. (756,5 мм., 24°); привѣсъ катода 0,0027 гр., т. е., крайне незначительный; привѣсъ анода 0,0750 гр.; вычислено для Cl_3 0,1950 гр.

Въ I опытѣ найденное количество хлора составляетъ 38,4% вычисленнаго, во II — 38,3%.

Для растворовъ въ дихлоруксусной кислотѣ слой галоиднаго серебра получался очень плотный. Но выдѣленіе на катодѣ іода и дальнѣйшее его взаимодѣйствіе съ растворомъ здѣсь можно было даже наблюдать непосредственно, такъ какъ у катода появлялась фіолетовая окраска, быстро затѣмъ исчезавшая. Раствореніемъ іода объясняется и отсутствіе значительной прибавки въ вѣсѣ катода.

Изъ физико-химической лабораторіи Кіевскаго Политехническаго Института.

Кріоскопическое изслѣдованіе кислотныхъ соединеній диметилпирона.

В. А. Плотникова.

I.

Кислотныя соединенія диметилпирона уже неоднократно служили предметомъ экспериментальнаго и теоретическаго изслѣдованія. Колли и Тикле, впервые получившіе эти соединенія въ 1899 г., приписываютъ имъ солеобразный характеръ; Байеръ распространилъ „оксоніевую" гипотезу на другія кислородъ-содержащія органическія соединенія; подробная литература вопроса указана въ одномъ изъ моихъ прежнихъ сообщеній [1]); основнымъ свойствамъ кислорода посвящена монографія.

Первые изслѣдователи въ области оксоніевыхъ соединеній объясняли основныя свойства кислорода способностью кислороднаго атома переходить изъ состоянія двувалентнаго въ четырехвалентное, такъ какъ долгое время извѣстны были только однокислотныя оксоніевыя соединенія, и попытки получить прочныя двукислотныя

---

[1]) Ж. Р. Х. О., **37**, 318 *(1905)*.

соединенія, приводили къ отрицательнымъ результатамъ. Въ 1904 г. я показалъ [1]), что съ трихлоруксусной кислотой диметилпиронъ наряду съ однокислотнымъ образуетъ и двукислотное соединеніе, индивидуальность котораго выражается опредѣленной точкой плавленія. Произведенный затѣмъ [2]) термическій анализъ системы (диметилпиронъ — трихлоруксусная кислота) вполнѣ подтвердилъ образованіе двухъ кристаллическихъ соединеній: $C_2H_8O_2 . CCl_3CO_2H$ и $C_7H_8O_2 . 2\ CCl_3CO_2H$. Изслѣдованіе же электропроводности въ C_2H_5Br, $CHCl_3$ и C_6H_6 указываетъ на существованіе солеобразныхъ двукислотныхъ соединеній и въ растворѣ [3]). Однако, послѣдній методъ даетъ лишь косвенное указаніе на природу растворенныхъ молекулъ, поэтому представлялось интереснымъ прослѣдить образованіе въ растворѣ комплексовъ другимъ способомъ — кріоскопическимъ.

Сущность метода состоитъ въ слѣдующемъ. Опредѣляемъ пониженіе температуры замерзанія D_1 раствора кислоты въ бензолѣ. Опредѣляемъ затѣмъ въ другомъ совершенно отдѣльномъ опытѣ пониженіе температуры (депрессію) D_2 для раствора диметилпирона въ бензолѣ. Наконецъ, растворяемъ вмѣстѣ диметилпиронъ и кислоту и снова опредѣляемъ депрессію D_3. Если между диметилпирономъ и кислотой не происходитъ никакого взаимодѣйствія, новая депрессія D_3 будетъ равняться суммѣ тѣхъ депрессій, D_1 и D_2, которыя наблюдаются для диметилпирона и кислоты въ отдѣльности. Если же вся прибавляемая кислота будетъ вступать въ соединеніе съ молекулами диметилпирона, образуя комплексъ, то депрессія для диметилпирона и кислоты останется та же самая, какая наблюдалась для одного диметилпирона, т. е. $D_3 = D_2$. Если часть кислоты вступила въ соединеніе, новая депрессія D_3 уже будетъ превышать депрессію одного диметилпирона $D_2 : D_3 > D_2$; но разница между D_3 и D_2 не равняется D_1, какъ было при полномъ отсутствіи взаимодѣйствія: $D_3 - D_2 \neq D_1 ; D_3 - D_2 < D_1$.

Кріоскопическій методъ уже былъ примѣненъ Вальденомъ къ кислотнымъ соединеніямъ диметилпирона вскорѣ послѣ появленія работы Колли и Тикле [4]). По опытамъ Вальдена депрессія воднаго

---

[1]) Ж. Р. Х. О., **36**, 1088 *(1904)*.
[2]) Извѣстія Кіевск. Политехн. Института, *1911*, 309.
[3]) Ж. Р. Х. О., **37**, 318, 875 [*1905*]; **40**, 1238 [*1908*].
[4]) Ber., **34**, 4185 [*1901*].

раствора, въ которомъ на 1 моль HCl приходится 1 моль $C_7H_8O_2$ немного меньше суммы отдѣльныхъ депрессій; съ увеличеніемъ содержанія HCl разница между D_3 и суммой D_1+D_2 становится больше, такъ какъ все новыя и новыя молекулы диметилпирона, по закону дѣйствующихъ массъ, вступаютъ во взаимодѣйствіе съ HCl; при отношеніи 3 HCl: 1 $C_7H_8O_2$ половина молекулъ диметилпирона вошла въ составъ комплекса.

2.

Бензолъ (лучшій препаратъ Кальбаума) перегонялся нѣсколько разъ надъ металлическимъ натріемъ. Диметилпиронъ (преп. Кальбаума) плавился въ одной точкѣ при 132°. Трихлоруксусная и трибромуксусная кислоты (также отъ Кальбаума) сушились и сохранялись въ эксикаторѣ надъ фосфорнымъ ангидридомъ.

Опредѣленіе депрессіи производилось въ обычномъ Бекмановскомъ приборѣ; въ опытахъ съ трихлоруксусной кислотой примѣнялась электромагнитная мѣшалка. Для каждаго отдѣльнаго опыта готовился свѣжій растворъ. Были приняты всѣ мѣры для удаленія влаги; если оставить на нѣкоторое время приборъ открытымъ или прибавить каплю воды, — молек. вѣсъ получается меньше.

Въ дальнѣйшемъ изложеніи % означаютъ процентное содержаніе изслѣдуемаго вещества въ бензоловомъ растворѣ Δt наблюдаемое пониженіе температуры; M — молекулярный вѣсъ, вычисленный по формулѣ: $M=\frac{100 \, . \, K \, . \, p}{P \, . \, \Delta t}$, гдѣ p — навѣска раствореннаго вещества, P — навѣска бензола; кріоскопическая константа $K=50$. На основаніи колебаній цифръ, полученныхъ въ различныхъ опытахъ, точность измѣреній можно оцѣнить около 3 — 4%.

Диметилпиронъ.

%	1	1,6	2	2,9
Δt	0,44	0,64	0,83	1,15
M	112,3	126	124,6	125,7

Среднее значеніе M 124,6; по формулѣ $C_7H_8O_2$ молекулярный вѣсъ равенъ 124. Такимъ образомъ, диметилпиронъ обладаетъ нормальнымъ молекулярнымъ вѣсомъ въ бензоловомъ растворѣ.

Трихлоруксусная кислота.

%	1,9	2.2	3,2	3,9	4
Δt	0,41	0,475	0,73	0,815	0,815
M	235	237	231	246	250

Формулѣ CCl_3CO_2H соотвѣтствуетъ молек. вѣсъ 163,4.

Трибромуксусная кислота.

%	2,5	3,1	3,2	4,6	5,9
Δt	0,30	0,37	0,38	0,54	0,68
M	$426^1/_2$	432	441	442	450

Формулѣ CBr_3CO_2H соотвѣтствуетъ молек. вѣсъ 297.

Для обѣихъ кислотъ молекулярный вѣсъ оказывается почти въ $1^1/_2$ раза больше теоретическаго; слѣдовательно, часть молекулъ находится въ полимеризованномъ состояніи. Если полимеризованныя молекулы выражаются удвоенной формулой $(CCl_3CO_2H)_2$ и $(CBr_3CO_2H)_2$, то въ растворѣ на каждую простую молекулу приходится одна удвоенная.

Для CBr_3CO_2H опредѣленія M въ бензоловомъ растворѣ были произведены ранѣе Ауверсомъ [1]) и Патерно [2]); числа перваго меньше, числа второго—немного больше полученныхъ мною. Черезъ нѣсколько мѣсяцевъ послѣ того, какъ сообщаемые здѣсь результаты были доложены въ засѣданіи Кіевскаго физико-химическаго Общества [3]), появилась работа Вальдена [4]), который также опредѣлилъ M для обѣихъ кислотъ въ бензоловомъ растворѣ; числа Вальдена въ общемъ сходятся съ выше приведенными.

Диметилпиронаты трихлоруксусной кислоты.

Диметилпиронъ и кислоты въ отдѣльности тока не проводятъ въ бензолѣ, соединенія же диметилпирона съ CCl_3CO_2H и CBr_3CO_2H обнаруживаютъ небольшую проводимость, которая даже для 20%-наго раствора измѣряется стотысячными долями обратн. ома и быстро падаетъ при дальнѣйшемъ разбавленіи. Для тѣхъ концентрацій, при которыхъ были произведены кріоскопическія опредѣленія (не болѣе 7%), электропроводность столь незначи-

---

[1]) Auwers, Zeit. phys. Chem., **12**, 701 [*1893*].

[2]) Paterno, Gaz. chim. Ital,, **19**, 640.

[3]) Въ засѣданіи 6 февраля 1914 года.

[4]) Извѣстія Импер. Акад. Наукъ, *1914*, № 16, 1161.

тельна, что вліяніе электролитической диссоціаціи на величину депрессіи, несомнѣнно, лежитъ въ предѣлахъ погрѣшности опыта.

Для изслѣдованія комплексовъ въ бензолѣ растворялись кислоты и диметилпиронъ въ количествахъ, строго соотвѣтствующихъ той или другой указанной формулѣ. Для кислотъ взять заранѣе вычисленную навѣску весьма трудно, такъ какъ кристаллы кислоты быстро замасливаются на воздухѣ, поглощая влагу. Поэтому въ бензолѣ сначала растворялась нѣкоторая навѣска кислоты и затѣмъ уже вычисленная по формулѣ навѣска диметилпирона. Чтобы избѣжать лишняго открыванія прибора, пониженіе температуры въ каждомъ опытѣ измѣрялось только для смѣси обоихъ веществъ, отдѣльная же депрессія диметилпирона и кислоты вычислялась на основаніи приведенныхъ выше данныхъ.

Въ дальнѣйшемъ изложеніи p означаетъ процентное содержаніе раствор采ннаго вещества; обозначая навѣски: диметилпирона—черезъ a, кисл.—черезъ b и бензола черезъ c, находимъ:

$$p = \frac{100\,(a + b)}{c}$$

№ 1. Отношеніе $C_7H_8O_2$ и кислоты соотвѣтствуетъ формулѣ:

$$C_7H_8O_2 \,.\, CCl_3CO_2H$$

$p = 7\%$; Δt наблюд. 1,3; вычисл. для одного $C_7H_8O_2$ 1,25; M по опытнымъ даннымъ 275, по формулѣ $C_7H_8O_2 \,.\, CCl_3CO_2H$ 287.

Въ присутствіи кислоты депрессія получилась почти такая же, какая получалась бы, если бы то же количество диметилпирона было растворено въ томъ же количествѣ бензола, но въ отсутствіи кислоты. Это значитъ, что отъ прибавленія кислоты къ бензоловому раствору диметилпирона число молекулъ въ растворѣ почти не измѣняется. Результатъ вполнѣ понятенъ, если каждая молекула прибавленной кислоты соединяется съ молекулой диметилпирона. Кислота почти нацѣло поглощается диметилпирономъ съ образованіемъ комплекса $C_7H_8O_2 \,.\, CCl_3CO_2H$.

№ 2. Отношеніе соотв. $C_7H_8O_2 \,.\, 2\; CCl_3CO_2H$.

$p = 6\%$; Δt набл. 0,69; выч. для одного диметилпир. 0,71; M по опытнымъ даннымъ 465, по форм. $C_7H_8O_2 \,.\, 2\; CCl_3CO_2H$ 451. И вторая молекула кислоты поглощается диметилпирономъ почти нацѣло, образуя двукислотный комплексъ $C_7H_8O_2 \,.\, 2\; CCl_3CO_2H$.

№ 3. Отношеніе диметилпирона и кислоты соотв. формулѣ $CCl_3CO_2H \,.\, 2\; C_7H_8O_2$.

$p = 3{,}2\%$; Δt наблюд. 0,73; Δt вычисленное для одного $C_7H_8O_2$ 0,79; M по опытнымъ даннымъ $= 223$; по формулѣ

$$CCl_3CO_2H \,.\, 2\ C_7H_8O_2 \quad M = 411.$$

Здѣсь наблюдаемая депрессія оказалась меньше вычисленной для одного диметилпирона; отъ прибавленія кислоты къ диметилпирону число молекулъ въ растворѣ даже уменьшается. Объясняется это тѣмъ, что вмѣстѣ съ образованіемъ комплекса $C_7H_8O_2 \,.\, CCl_3CO_2H$, существованіе котораго доказывается опытомъ № 1, въ присутствіи избытка диметилпирона происходитъ еще присоединеніе новой молекулы $C_7H_8O_2$ съ образованіемъ комплекса $CCl_3CO_2H.2C_7H_3O_2$. Такимъ образомъ, здѣсь не только поглощаются молекулы прибавленной кислоты, но и молекулы диметилпирона удваиваются вступая въ составъ новаго комплекса. Однако, разница между вычисленной и найденной депрессіей (0,79 и 0,73) невелика: удвоилась лишь незначительная часть молекулъ диметилпирона. Это значитъ, что комплексъ $CCl_3CO_2H \,.\, 2\ C_7H_8O_2$ весьма значительно диссоціированъ по уравн.:

$$CCl_3CO_2H \,.\, 2\ C_7H_8O_2 \rightleftarrows CCl_3 \,.\, CO_2H \,.\, C_7H_8O_2 + C_7H_8O_2$$

Вантъ-Гоффовскій коэффиціентъ i равняется отношенію теоретическаго M къ найденному

$$i = \frac{411}{223} = 1{,}84;$$

84% комплекса диссоціировано.

Комплексъ $CCl_3CO_2H \,.\, 2\ C_7H_6O_2$ оказывается несравненно менѣе устойчивымъ, чѣмъ комплексы

$$CCl_3CO_2H \,.\, C_7H_8O_2 \text{ и } C_7H_8O_2 \,.\, 2\ CCl_3CO_2H.$$

№ 4. Отношеніе соотвѣтствуетъ $C_7H_8O_2 \,.\, 3\ CCl_3CO_2H$. $p = 3\%$. Δt наблюд. 0,43; Δt вычисл. для одного диметилпирона 0,25.

Въ противоположность предыдущему опыту депрессія, наблюдаемая здѣсь, превышаетъ вычисленную для диметилпирона, т. е. прибавленная кислота уже не поглощается сполна диметилпирономъ. Но, какъ показываетъ опытъ № 2, $^2/_3$ кислоты должны поглотиться диметилпирономъ для образованія комплекса

$$C_7H_8O_2 \,.\, 2\ CCl_3CO_2H;$$

слѣдовательно, измѣнить депрессію могла только $^1/_3$ прибавленной кислоты. На основаніи изложенныхъ ранѣе данныхъ вычислимъ депрессію для этого количества кислоты; оказывается, что Δt рав-

няется 0,17; разница же между депрессіей, наблюдаемой и вычисленной для одного диметилпирона, равна 0,43 — 0,25 = 0,18.

Такимъ образомъ, на депрессію повліяла только $^1/_3$ прибавленной кислоты; иначе говоря, образованіе комплексовъ останавливается на двукислотномъ соединеніи и новыя молекулы CCl_3CO_2H остаются въ свободномъ видѣ.

Диметилпиронаты трибромуксусной кислоты.

Результаты представлены въ слѣдующей таблицѣ:

Отношеніе диметилпирона и кислоты.	$C_7H_8O_2 : CBr_3CO_2H$	$C_7H_8O_2 . 2\ CBr_3CO_2H$			$CBr_3CO_2H : 2\ C_7H_8O_2$			$C_7H_8O_2\ \ 3\ CBr_3CO_2H$		
№№ опытовъ . .	1	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Процен. содерж. p	4	4	4,3[1])	4,3	4	4,6	7,3	3,2	4,4	6,2
Δt наблюдаемая .	0,48	0,39	0,42	0,42	0,71	0,81	1,23	0,32	0,43	0,57
Δt вычисл. для одного диметилпир.	0,49	0,29	0,31	0,31	0,75	0,88	1,43	0,16	0,225	0,31

Для отношеній диметилпирона и кислоты, соотвѣтствующихъ формуламъ $C_7H_8O_2 . CBr_3CO_2H$ и $CBr_3CO_2H . 2\ C_7H_8O_2$ результаты получились совершенно такіе же, какъ и для аналогичныхъ комплексовъ трихлоруксусной кислоты. Для отношенія же $C_8H_8O_2$ - 2 CBr_3CO_2H кислота не поглощается почти сполна, какъ было найдено для аналогичнаго комплекса трихлоруксусной кислоты; если къ раствору диметилпирона прибавить трибромуксусной кислоты, депрессія возрастаетъ. Но возрастаніе депрессіи, напр. въ опытѣ № 1, равно 0,39 — 0,29 = 0,1°; депрессія же, которую должна была бы обнаружить одна трибромуксусная кислота въ томъ же количествѣ бензола [2]), равняется 0,4°. Слѣдовательно, прибавленная кислота произвела только $^1/_4$ той депрессіи, которая наблюдалась бы при отсутствіи комплексовъ. Очевидно, двукислотный комплексъ отчасти диссоціируетъ по уравненію.

$$C_7H_8O_2 . 2\ CBr_3CO_2H \rightleftarrows C_7H_8O_2 . CBr_3CO_2H + CBr_3CO_3H$$

[1]) Случайно въ двухъ опытахъ оказалась одинаковая концентрація.

[2]) Въ этомъ опытѣ было взято: бензола 12,16 гр.; кислоты 0,42 гр.

Если бы эта диссоціація была полной, осталось бы свободными не $^1/_4$, какъ найдено изъ опыта, а $^1/_2$ всѣхъ молекулъ кислоты; слѣдовательно, и для трибромуксусной кислоты доказано существованіе въ растворѣ двукислотнаго комплекса, хотя и въ диссоціированномъ отчасти состояніи.

Соединенія диметилпирона съ 1 и 2 молекулами трихлор-и трибромуксусной к. были получены мною въ кристаллическомъ видѣ: на образованіе комплекса съ 2 мол. диметилпирона указываютъ измѣренія электропроводности и нѣкоторые опыты [1]); предложенныя мною координатныя формулы ограничиваютъ число комплексовъ тремя указанными типами [2]). Кріоскопическія измѣренія вполнѣ подтвердили всѣ сдѣланные выводы и предположенія.

Выводы.

Кріоскопическія изслѣдованія указываютъ на существованіе въ бензоловомъ растворѣ комплексовъ трехъ типовъ:

1) содержащихъ одну (простую) молекулу диметилпирона и одну молекулу трихлоруксусной или трибромуксусной кислоты; 2) содержащихъ 1 молек. диметилпирона и 2 молек. кислоты и 3) содержащихъ 2 молек. диметилпирона и 1 молек. кислоты.

Комплексы 1-го типа растворяются почти безъ разложенія; комплексы 2-го типа отчасти диссоціированы на диметилпиронъ и однокислотный комплексъ; комплексы же 3-го типа въ растворѣ значительно диссоціированы.

Результаты находятся въ полномъ согласіи съ произведенными ранѣе изслѣдованіями комплексовъ: 1) непосредственной кристаллизаціей, 2) методомъ электропроводности и 3) термическимъ анализомъ.

---

[1]) Ж. Р. Х. О., **40**, 64 [*1908*].
[2]) Ж. Р. Х. О., **37**, 318 [*1905*].

Изъ лабораторіи органической химіи Императорскаго Московскаго Университета.

Дигидрорезорцины и ихъ возстановленіе.

А. Е. Успенскаго.

Дигидрорезорцинъ [1]) впервые былъ полученъ Мерлингомъ въ 1894 году возстановленіемъ резорцина амальгамой натрія. Это же соединеніе инымъ способомъ было получено Форлендеромъ въ 1895 г. Кромѣ дигидрорезорцина былъ полученъ цѣлый рядъ его гомологовъ — какъ то: метилдигидрорезорцинъ [2]), диметилдигидрорезорцинъ [3]), триметилдигидрорезорцинъ [4]), фенилдигидрорезорцинъ [5]) и др. Способы полученія дигидрорезорциновъ—различны. Въ однихъ случаяхъ они получались возстановленіемъ амальгамой натрія соотвѣтствующихъ резорциновъ [6]), въ другихъ случаяхъ изъ эфировъ, соотвѣтствующихъ ацетилзамѣщенныхъ масляныхъ кислотъ подъ вліяніемъ алкоголята натрія [7]), въ третьихъ, наконецъ, конденсаціями съ малоновымъ и ацетоуксуснымъ эфиромъ [8]). Въ послѣднемъ случаѣ, въ качествѣ промежуточныхъ продуктовъ, получаются эфиры соотвѣтствующихъ дигидрорезорциловыхъ кислотъ, имѣющіе, напр., такое строеніе ·

---

[1]) Merling. Lieb. Ann., **278**, 28 *(1894)*; Vorländer. Ber., **28**, 2348 *(1895)*; Lieb. Ann., **294**, 269 *(1897)*.

[2]) Vorländer u. Kolkow. Ber., **30**, 1801 *(1897)*; Knoevenagel. Lieb. Ann., **289**. 170 *(1896)*; Schilling u. Vorländer. Lieb. Ann., **308**, 195 *(1899)*.

[3]) Vorländer. Lieb. Ann., **294**, 314 *(1896)*; **294**, 335 *(1896)*; **304**, 20 *(1898)*.

[4]) Crossley. Journ. Chem. Soc., **79**, 138 *(1901)*.

[5]) Michael. Journ. prakt. Chem. [2], **35**, 353; Michael und Trier. Journ. pr. Chem. [2], 43, 390; Michael. Ber., 27, 2127 (*1894*); Vorländer. Ber., 27, 2057 (*1894*); Vorländer. Lieb. Ann., **294**, 283 (*1896*); Knoevenagel. Ber., 27, 2340 (*1894*). По мнѣнію Кновенагеля фенилдигидрорезорцинъ впервые полученъ Витомъ (I. Diss. Heidelberg, *1893*).

[6]) Напр., Merling. Lieb. Ann., **278**, 28 (*1894*); Vorländer u. Kolkow. Ber. **30**, 1801.

[7]) Напр., Vorländer. Lieb. Ann., **294**, 270.

[8]) Напр. Knovenagel. Lieb. Ann., **289**, 170. Форлендеръ вмѣсто малоноваго эфира употребляетъ ціануксусный эфиръ. Сравни также литературу, относящуюся къ предыдущей страницѣ.

$$\begin{array}{ccc} & CH_3 & \\ & | & \\ & CH & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ C_2H_5CO_2HC & & CH.CO_2C_2H_5 \\ | & & | \\ CO & & CO \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ & CH_2 & \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} & C_6H_5 & \\ & | & \\ & CH & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ H_2C & & CHCO_2C_2H_5 \\ | & & | \\ CO & & CO \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ & CH_2 & \end{array}$$

Діэтиловый эфиръ метилдигидрорезорциловой кислоты. **Этиловый эфиръ фенилдигидрорезорциловой к-ты.**

изъ которыхъ далѣе отщепленіемъ $CO_2C_2H_5$ группы получаются соотвѣтствующіе дигидрорезорцины. Дигидрорезорцины представляютъ изъ себя кристаллическія соединенія, въ большинствѣ случаевъ мало рвстворимыя въ холодной водѣ [1]), въ насыщенномъ водномъ растворѣ обладающія кислой реакціей, способныя давать однометаллическія соли серебра, щелочныхъ и другихъ металловъ, а также эфиры и ацетильныя производныя. Въ большинствѣ случаевъ дигидрорезорцины реагируютъ по формулѣ съ двумя кетогруппами или по энольной формулѣ, напр.

$$\begin{array}{ccc} & CH_3 & \\ & | & \\ & CH & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ H_2C & & CH_2 \\ | & & | \\ CO & & CO \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ & CH_2 & \end{array} \quad \rightleftarrows \quad \begin{array}{ccc} & CH_3 & \\ & | & \\ & CH & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ H_2C & & CH_2 \\ | & & | \\ HOC & & CO \\ & \diagdown\!\!\diagdown \quad \diagup & \\ & CH & \end{array}$$

давая моно- и диоксимы, диціангидрины, моно- и дисемикарбазоны и пр. [2]). Въ нѣкоторыхъ рѣдкихъ случаяхъ они реагируютъ по формулѣ, содержащей двѣ гидроксильныя группы [3]), напр.:

---

[1]) Болѣе всѣхъ раствор. въ холодн. водѣ дигидрорезорцинъ, нѣсколько труднѣе — метилдигидрорезорцинъ; диметил-,триметил- и фенилгидрорезорцины растворимы еще менѣе.

[2]) См. литературу, указанн. на пред. стр. Приводимъ еще нѣкоторыя работы, сюда относящіяся: Crossley. Journ. Chem. Soc., **89**, 1101 — 12; Mittel. Zeit. f. Ntrw., **77**, 145; Michael. Ber., **40**, 4380 — 88; Haas. Journ. Chem. Soc., **95**, 421 — 24; **89**, 187 — 205; Proc. Chem. Soc., **22**, 17; Dickmann. Ber., **37**, 3370 — 84 и др.

[3]) Crossley. Journ. Chem. Soc., **79**, 138 — 47; **81**, 821 — 37; **89**, 875 — 86. Vorländer. Ber., **27**, 2340.

CH_2 CH_3

C

HC CH_2

HOC C.OH

CH

Дигидрорезорцины изучены въ различныхъ направленіяхъ, и литература по нимъ очень обширна [1]). Нѣкоторыя реакціи и свойства изучены систематически для цѣлаго ряда этихъ соединеній. Такъ систематически изучены, напримѣръ, продукты конденсаціи ихъ съ алдегидами [2]), а также константы электролитической диссоціаціи [3]). Въ одномъ отношеніи существуетъ, однако, большой пробѣлъ, именно въ изученіи отношенія дигидрорезорциновъ къ возстановленію. Недостатокъ этотъ тѣмъ болѣе существененъ, что полученные изъ дигидрорезорциновъ соотвѣтствующіе циклогесандіолы могли бы служить для цѣлаго ряда синтезовъ въ области циклическихъ углеводородовъ. Мало того, что не было сдѣлано систематической работы по вопросу о возстановленіи дигидрорезорциновъ, по этому вопросу установилась неопредѣленная и неправильная въ нѣкоторыхъ отношеніяхъ точка зрѣнія. Такъ еще Мерлингъ, возстановляя резорцинъ, констатировалъ, что возстановленіе идетъ до дигидрорезорцина [4]). Это же повторяетъ Форлендеръ [5]), ссылаясь на Мерлинга. Кновенагель [6]) въ своей работѣ по метилдигидрорезорцину говоритъ о тѣхъ перспективахъ, которыя открылись бы, если бы удалось возстановить метилгидрорезорцинъ до соотвѣтствующаго гликоля. Этого гликоля онъ, однако, не получилъ. Кновенагель, возстановляя фенилдигидрорезорцинъ, приходитъ къ слѣдующему выводу: выходъ на фенилциклогесандіолъ „не смотря на многократныя примѣненія способа возстановленія оставался всегда только незначительнымъ.

---

[1]) Не указывая литературы, назовемъ авторовъ: Борніе, Виттъ, Гаазъ, Гиттель, Диккманъ, Жиллингъ, Зелинскій, Кновенагель, Компа, Кроссли, Маницъ, Мерлингъ, Пэхманъ, Ренуфъ, Рейнике, Успенскій, Форлендеръ. Штоббэ и др.

[2]) Vorländer. Lieb. Ann., **309**, 348.

[3]) Schilling u. Vorländer. Lieb. Ann., **308**, 193.

[4]) Ber., **28**, 2348 *(1895)*; Ber., **30**, 1801; Lieb. Ann., **294**, 269 *(1897)*

[5]) Lieb. Ann., **278**, 28.

[6]) Lieb. Ann., **289**, 170.

Кристаллы выпадали иногда лишь спустя долгое время". Кроссли, когда ему надо было имѣть дибромидъ, соотвѣтствующій диметилъ (1,1)—циклогександіолу (3,5) не шелъ прямо черезъ гликоль, а сначала получалъ эфиръ диметилдигидрорезорцина, эфиръ возстановлялъ и изъ продукта возстановленія получалъ дибромидъ. По этимъ даннымъ выходитъ, что дигидрорезорцины или не возстановляются до соотвѣтствующихъ гликолей, или, если возстановляются (что установлено только для одного случая фенилдигидрорезорцина Кновенагелемъ), то очень плохо.

Въ настоящей работѣ я предлагаю результатъ изученія слѣдующихъ пяти переходовъ отъ ряда дигидрорезорциновъ къ ряду циклогександіоловъ.

I: CH_2 / H_2C CH_2 / CO CO / CH_2 — Дигидрорезорцинъ

↓

Ia: CH_2 / H_2C CH_2 / HOHC CHOH / CH_2 — Циклогександіолъ(1,3);

II: CH_3 / CH / H_2C CH_2 / CO CO / CH_2 — Метилдигидрорезорцинъ;

↓

IIa: CH_3 / CH / CH_2 CH_2 / HOCH CHOH / CH_2 — Метил(1)циклогександіолъ(3,5);

III: CH_3 CH_3 / C / H_2C CH_2 / CO CO / CH_2 — Диметилдигидрорезорц.

↓

IIIa: CH_3 CH_3 / C / H_2C CH_2 / HOCH CHOH / CH_2 — Диметил(1,1)циклогександіолъ(3,5).

IV: CH_3 CH_3 / C / H_2C $CHCH_3$ / CO CO / CH_2 — Триметилдигидрорезорцинъ.

→

IVa: CH_3 CH_3 / C / H_2C $CHCH_3$ / HO.CH CHOH / CH_2 — Триметил(1,1,2)циклогександіолъ(3,5);

---

¹) Lieb. Ann., **289**, 167—168 (*1896*).

²) Journ. Chem. Soc., **93**, 630 (*1908*).

$$\text{V}\quad \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ CH \\ H_2C \quad CH_2 \\ | \qquad | \\ CO \quad CO \\ CH_2 \end{array} \rightarrow \text{Va}\quad \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ CH \\ H_2C \quad CH_2 \\ | \qquad | \\ HO.CH \quad CHOH \\ CH_2 \end{array}$$

Фенилдигидрорезорцинъ. Фенил(5)циклогексан-діолъ(1,3).

Диметил (1,1) циклогесандіолъ (3,5).

Диметилдигидрорезорцинъ былъ возстановленъ мною въ соотвѣтствующій гликоль еще совмѣстно съ проф. Н. Д. Зелинскимъ [1]) съ цѣлью полученія бициклическаго углеводорода C_8H_{14}. Мы вели возстановленіе натріемъ въ абсолютномъ алкоголѣ, при чемъ получили выходъ на гликоль около 90% теоріи. Кристаллизовали полученный гликоль изъ смѣси 2 объемовъ ацетона и одного объема бензола. Гликоль—кристаллическое тѣло, точка плавленія 145°—146°. Онъ представляетъ изъ себя бѣлоснѣжныя, блестящія кристаллическія иглы, иногда въ 2—3 сант. длиной. Легко растворимъ въ водѣ на холоду и еще легче въ алкоголѣ. Трудно растворимъ въ эфирѣ, нѣсколько лучше въ бензолѣ и хлороформѣ; довольно хорошо растворимъ въ ацетонѣ. Лучшимъ растворителемъ при кристаллизаціи является смѣсь двухъ объемовъ бензола и одного объема ацетона. Гликоль обладаетъ рѣзко выраженнымъ сладкимъ вкусомъ.

Анализъ:

0,198 гр. вещества 0,4847 гр. CO_2; 0,1991 гр. H_2O.

$C_8H_{16}O_2$.	Вычислено:	%C — 66,61;	%H — 11,19.
	Найдено:	„ — 66,79;	„ — 11,26.

Полученіе триметилдигидрорезорцина и эфира триметилдигидрорезорциловой кислоты.

Триметилдигидрорезорцинъ возстановляется значительно труднѣе, нежели диметилдигидрорезорцинъ. Я приготовлялъ диметилдигидрорезорцинъ по Кроссли [2]) дѣйствіемъ метилмалоноваго эфира на

---

[1]) Ber., **40**, 1466 (*1913*); Ж. Р. Х. О., **45**, 831 (*1913*).

[2]) Crossley. Journ. Chem. Soc., **79**, 138—47 (*1901*). Crossley a. Miss Renouf. Journ. Chem. Soc., **99**, 1101 (*1911*).

окись мезитила. Сначала получалъ этиловый эфиръ триметилдигидрорезорциловой кислоты; выдѣлялъ этотъ эфиръ и затѣмъ алкогольнымъ ѣдкимъ кали отщеплялъ $CO_2C_2H_5$ группу. Въ общемъ я придерживался условій, данныхъ у Кроссли, нѣсколько развивая ихъ, гдѣ это было нужно.

Этиловый эфиръ триметидигидрорезорциловой кислоты.

23 гр. натрія растворяются въ 275 куб. сант. абсолютнаго алкоголя, прибавляются 185 гр. метилмалоноваго эфира и затѣмъ, по охлажденіи, 98 гр. окиси мезитила, постепенно не давая жидкости разогрѣваться. Реакціонная смѣсь, которая становится слабо желто-красной, нагрѣвается 10 час. на водяной банѣ, затѣмъ прибавляется вода, отгоняется спиртъ и щелочная жидкость дважды извлекается эфиромъ. Это извлеченіе имѣетъ цѣлью удалить изъ реакціонной смѣси продукты конденсаціи окиси мезитила. Далѣе реакціонная смѣсь подкисляется разбавленной сѣрной кислотой (на 100 частей воды отъ 15 до 16 част. сѣрной кислоты по об'ему) и опять извлекается эфиромъ. Эфира слѣдуетъ брать побольше, такъ какъ при сушкѣ изъ эфирнаго раствора легко выдѣляются кристаллы синтезируемаго вещества. Эфирный растворъ промывается водой и сушится хлористымъ кальціемъ. По отгонкѣ эфира получается желтое масло, которое тотчасъ же кристаллизуется. Далѣе можно или отжать кристаллы на глиняной тарелкѣ, если маточнаго раствора немного, или слить съ кристалловъ маточный растворъ, оставивъ этотъ послѣдній кристаллизоваться еще нѣсколько дней, при чемъ всегда удается получить еще нѣкоторое количество кристалловъ этиловаго эфира триметилдигидрорезорциловой кислоты. Выходъ около 110—120 гр., что составляетъ 53% теоріи. Эфиръ кристаллизуется изъ воды или смѣси легкаго петролеума (температура кипѣнія 30°—50°) и хлороформа. Это бѣлый мелкокристаллическій порошокъ темп. пл. 93°—94°, мало растворимый въ водѣ и бензолѣ, лучше растворимый въ эфирѣ и ацетонѣ, хорошо растворимый въ этиловомъ алкоголѣ и хлороформѣ.

Триметилдигидрорезорцинъ.

Отщепленіе $CO_2C_2H_5$ группы съ цѣлью полученія триметилдигидрорезорцина слѣдуетъ производить крѣпкимъ алкогольнымъ растворомъ ѣдкаго кали. Я употреблялъ 10-нормальный растворъ 96-процентнаго этиловаго алкоголя. Растворы болѣе слабые даютъ

малые выходы. 120 гр. ѣдкаго кали я растворялъ въ 460 куб. сант 96%-го спирта. Этимъ растворомъ гидролизовалъ 80 гр. эфира при кипяченіи въ продолженіе 12 час. на соляной банѣ, затѣмъ подливалась вода, отгонялся спиртъ и горячая жидкость подкислялась слабой сѣрной кислотою (1 объемъ сѣрной кислоты на 8 объемовъ воды). При этомъ выдѣляются угольный газъ и масло, которое быстро кристаллизуется нацѣло. Кристаллы отдѣляются отъ воднаго раствора; водный растворъ извлекается эфиромъ, въ этомъ же эфирѣ растворяются полученные кристаллы. Эфирный растворъ мою водой и сушу глауберовой солью. По отгонкѣ эфира получается масло, которое сразу нацѣло кристаллизуется. Получено 55 гр. кристалловъ, что составляетъ теоретическій выходъ. Кристаллизуютъ препаратъ изъ смѣси легкаго петролеума (30° — 50°) и хлороформа; получается бѣлый мелко-кристаллическій порошокъ, если кристаллизовать быстро; если кристаллизовать медленно, получаются звѣздочки кристалловъ, точка пл. 99°—100°. Вещество мало растворимо въ легкомъ петролеумѣ и водѣ на холоду, въ хлороформѣ на холоду хорошо растворимо, хорошо растворимо также въ этиловомъ алкоголѣ и ацетонѣ; въ эфирѣ и бензолѣ растворимо лучше, чѣмъ въ водѣ, но хуже чѣмъ въ хлороформѣ. Насыщенный водный растворъ вещества обладаетъ кислой реакціей и вытѣсняетъ углекислоту изъ раствора соды.

Триметил (1,1,2) циклогесандіолъ (3,5).

Триметилдигидрорезорцинъ я возстановлялъ такъ: 10 гр. препарата растворяется въ 370 куб. сант. абсолютнаго этиловаго алкоголя. Реакціонная смѣсь слабо подогрѣвается на масляной банѣ, температура которой во все время реакціи поддерживается 53° — 55°. 30 гр. натрія (т. е. въ пять разъ больше, чѣмъ требуется по теоріи) мелко изрѣзаннаго на кусочки вводится быстро, употребляя приблизительно около 20 мин.—кусочекъ за кусочкомъ. Даю всему натрію раствориться. Къ охлажденной реакціонной смѣси подливаю немного воды и затѣмъ все нейтрализую слабой сѣрной кислотою (1 объемъ сѣрной кислоты на 10 объемовъ воды, подъ конецъ 1 объемъ сѣрной кислоты на 5 объемовъ воды), не давая жидкости разогрѣваться. Отгоняю спиртъ, извлекаю хлороформомъ. Хлороформенный растворъ сушу глауберовой солью; отгоняю хлороформъ; получаю сиропъ, который

скоро густо кристаллизуется. Для отдѣленія кристалловъ отъ сиропа удобно примѣнить абсолютный эфиръ, въ которомъ кристаллы растворяются очень мало, а сиропъ очень хорошо. Изъ эфирнаго раствора сиропа при стояніи выдѣляется небольшое количество кристалловъ, ибо въ эфирѣ гликоль нѣсколько растворимъ. Выходъ на сырой продуктъ около 40% теоріи.

Если реакцію вести съ тройнымъ противъ теоріи количествомъ натрія, то выходъ уменьшается. Если примѣнять восьмерное противъ теоріи количество натрія, выходъ замѣтно не увеличивается. Результатъ получается одинаковый, если реакцію вести не при 53° — 55°, а при 110°—120°. Можно по окончаніи возстановленія, не нейтрализуя сѣрной кислотою, извлекать хлороформомъ гликоль изъ щелочной жидкости, такъ какъ я это сдѣлалъ при полученіи фенил (5)—циклогександіола (1,3) (см. дальше). Сырой продуктъ кристаллизуется, изъ хлороформа получаются блестящіе кристаллы въ видѣ бѣлаго мелко-кристаллическаго порошка.

Анализъ:

I. Навѣска 0,1742 гр.: 0,4358 гр. CO_2; 0,1798 гр. H_2O.
II. „ 0,1625 гр.: 0,4064 гр. CO_2; 0,1676 гр. H_2O.

$C_9H_{18}O_2$.	Вычислено:	%C — 68,36;	%H — 11,39.
	Найдено I	„ — 68,25;	„ — 11,45.
	II	„ — 68,21;	„ — 11,46.

Вещество нѣсколько растворимо въ водѣ, эфирѣ и хлороформѣ на холоду; при нагрѣваніи въ хлороформѣ вещество растворяется хорошо; въ водѣ, насыщенной глауберовой солью, вещество вовсе не растворяется; какъ въ чистой водѣ также замѣтно вещество растворяется и въ водѣ, сильно подкисленной сѣрной кислотою (2 объема воды на 1 объемъ сѣрной кислоты); вещество хорошо растворяется въ ледяной уксусной кислотѣ; въ бензолѣ на холоду мало растворяется; при нагрѣваніи значительно лучше; въ лигроинѣ очень мало растворяется; при нагрѣваніи тоже очень мало. Темп. пл. 149°, вкусъ сладко-горькій.

Этиловый эфиръ фенилдигидрорезорциловой кислоты и полученіе фенилдигидрорезорцина.

Нужный для возстановленія фенилдигидрорезорцинъ я получалъ по Форлендеру [1]). Дѣйствіемъ бензальацетона на натріймалоновый

[1]) Ber., **27**, 2054; Lieb. Ann., **294**, 275.

эфиръ получается натріевая соль этиловаго эфира фенилдигидрорезорциловой кислоты; изъ нея при помощи минеральныхъ кислотъ выдѣляется свободный эфиръ. Дѣйствуя на этотъ эфиръ растворомъ соды, получается фенилдигидрорезорцинъ.

Натріевую соль эфира фенилдигидрорезорциловой кислоты я получилъ въ точности по Форлендеру [1]). Въ дальнѣйшемъ я дѣлалъ нѣкоторыя отступленія. Вмѣсто того, чтобы изъ натріевой соли выдѣлять эфиръ и затѣмъ уже изъ эфира получать фенилдигидрорезорцинъ дѣйствіемъ соды, можно просто дѣйствовать содой на натріевую соль эфира;—въ водномъ щелочномъ растворѣ то и другое равнозначно.

20 гр. чистой натріевой соли эфира фенилдигидрорезорциловой кислоты растворяются въ 123 куб. сант. воднаго раствора соды (на 100 гр. соды 300 куб. сант. воды), кипятятся на соляной банѣ 10 час. и затѣмъ подкисляются слабой сѣрной кислотой (1 объемъ сѣрной кислоты на 10 объемовъ воды), при этомъ выдѣляются кристаллы и небольшое количество масла, которое скоро нацѣло закристаллизовывается. Кристаллы отсасываются, промываются водой и нагрѣваются съ водой до прекращенія выдѣленія углекислаго газа (около получаса). Кристаллы снова отсасываются, аккуратно омываются бензоломъ для удаленія желтой окраски; перекристаллизовываются изъ 50% уксусной кислоты, — получаются совершенно бѣлые кристаллы, плавящіеся 183° — 184°. Выходъ около 90% теоріи. Вещество хорошо растворимо въ алкоголѣ, ацетонѣ и горячей ледяной уксусной кислотѣ; менѣе растворимо въ бензолѣ, эфирѣ, хлороформѣ, холодной водѣ и петролейномъ эфирѣ.

Фенил(5)циклогександіолъ (1,3).

Возстановленіе фенилдигидрорезорцина я велъ въ такихъ условіяхъ [2]): 10 гр. фенилдигидрорезорцина растворяю въ 250 гр. абсолютнаго спирта. Остатки препарата переходятъ въ растворъ только во время реакціи. 30 гр. натрія, разрѣзаннаго на маленькіе кусочки, ввожу въ продолженіи 1 часа. Для полнаго растворенія натрія приходится прибавить спирта около 80 куб. сант. Температура масляной бани, въ которую погружена колба для реакціи, 45°. Когда натрій растворится, даю остыть реакціонной смѣси, затѣмъ прибавляю 100 куб. сант. воды и быстро отгоняю спиртъ. По

[1]) Vorländer, loc. cit.

[2]) Сравни Knoevenagel. Lieb. Ann., **289**, 167.

отгонкѣ спирта выдѣляется слой масла, которое я извлекаю эфиромъ и подъ конецъ хлороформомъ. Эфирно-хлороформенный растворъ сушится глауберовой солью. Отгоняется эфиръ и хлороформъ. Уже во время отгонки въ капальной воронкѣ тонкими палочками выдѣляются кристаллы. Масло, оставшееся по отгонкѣ эфира и хлороформа, нацѣло застываетъ въ кристаллическую массу. Для очистки очень удобно кристаллическую массу омыть абсолютнымъ эфиромъ, который мало растворяетъ кристаллы, но очень хорошо растворяетъ склеивающее ихъ масло. Изъ эфирнаго раствора можно послѣ выдѣлить еще нѣкоторое количество кристалловъ. Всего кристалловъ получено нѣсколько болѣе 45% теоретическаго выхода. Въ иныхъ случаяхъ масло, полученное по отгонкѣ эфира и хлороформа, кристаллизуется нацѣло, тогда кристалловъ выдѣляется меньше—всего 30% теоріи, но зато они сразу почти аналитически чисты. При разведеніи эфиромъ и стояніи той части масла, которая сразу не кристаллизовалась, выдѣляется еще значительное количество кристалловъ (отъ 10 до 15% теоріи). Въ иныхъ рѣдкихъ случаяхъ выходъ на кристаллическій сухой, не кристаллизованный продуктъ, намъ удавалось повышать до 58% теоріи. Въ иныхъ случаяхъ, въ качествѣ побочнаго продукта, удавалось выдѣлить еще твердое вещество, ближе мною не изслѣдованное, но по своимъ свойствамъ болѣе всего напоминающее натріевую соль фенилдигидрорезорцина. Если производить извлеченіе гликоля по окончаніи реакціи не изъ щелочной среды, какъ это я дѣлаю обычно, а изъ среды кислой, то на ряду съ гликолемъ удается извлечь нѣкоторое количество исходнаго продукта—фенилдигидрорезорцина. Сырой фенилциклогександіолъ я кристаллизовалъ изъ воды. Вещество легко растворимо въ алкоголѣ и горячей водѣ, менѣе растворимо въ хлороформѣ и эфирѣ, не растворимо въ бензолѣ. Вкусъ сладко-горькій; темп. пл. 160°.

Анализъ:

I. Навѣска 0,1602 гр.: 0,4394 гр. CO_2: 0,1212 гр. H_2O.
II. „ 0,1505 гр.: 0,4131 гр. CO_2; 0,1139 гр. H_2O.

$C_{12}H_{16}O_2$.	Вычислено:	%C — 75,00;	%H — 8,33.
	Найдено I	„ — 74,81;	„ — 8,40.
	II	„ — 74,86;	„ — 8,41.

О полученіи метилдигидрорезорцина.

Что касается до метилдигидрорезорцина, то пока мнѣ не удалось возстановить его. Дѣло въ томъ, что имѣть этотъ препаратъ

въ большихъ количествахъ не легко, въ чемъ я убѣдился, прибѣгая къ различнымъ способамъ полученія этого соединенія. Въ настоящее время особенно трудно должнымъ образомъ произвести изученіе этого соединенія и потому я считаю себя обязаннымъ въ этой статьѣ ограничиться указаніемъ на отсутствіе положительнаго результата, не теряя, однако, надежды провести интересующее меня возстановленіе въ будущемъ. Метилдигидрорезорцинъ до сихъ поръ получали слѣдующими способами: Форлендеръ и Кальковъ дѣйствіемъ амальгамы натрія на орцинъ [1]), Кновенагель изъ этилиденацетоуксуснаго эфира и малоноваго эфира и ацетоуксуснаго эфира черезъ эфиръ метилигидрорезорциловой кислоты [2])

$$
\begin{array}{ccc}
 & CH_3 & \\
 & | & \\
 & CH & \\
 & \diagup \quad \diagdown & \\
Et\ CO_2HC & & CHCO_2\ Et \\
| & & | \\
CO & & CO \\
 & \diagdown \quad \diagup & \\
 & CH_2 &
\end{array}
$$

Шиллингъ и Форлендеръ изъ кротоноваго эфира и ацетоуксуснаго эфира [3]). Ни одинъ изъ авторовъ не приводитъ выходовъ на метилдигидрорезорцинъ. Относительно способа полученія изъ кротоноваго эфира не скажу ничего, ибо я не обращался къ этому способу, какъ наиболѣе дорогому [4]). Относительно способа Кновенагеля черезъ эфиръ дигидрорезорциловой кислоты долженъ сказать слѣдующее. Въ то время какъ самый эфиръ легко доступенъ, полученіе изъ него метилдигидрорезорцина даетъ недостаточно хорошіе для работы выходы. Я пробовалъ дѣйствовать ѣдкой щелочью въ различныхъ концентраціяхъ и въ продолженіе различнаго времени содой и алкоголятомъ натрія. Два послѣдніе способа даютъ повидимому лучшій результатъ. Это будетъ ближе изучено. Третій способъ полученія метилдигидрорезорцина, именно возстановленіемъ орцина амальгамой натрія, даетъ тоже не рабочіе выходы, указаніе на что въ литературѣ появилось, когда

---

[1]) Ber., **30**, 1801.

[2]) Lieb. Ann., **289**, 170.

[3]) Lieb. Ann., **308**, 195.

[4]) Къ тому же этотъ способъ неудобенъ и по своей продолжительности — 14 дней. Loc. cit., стр. 192.

я былъ занятъ изученіемъ второго способа полученія этого соединенія [1]).

Циклогександіолъ (1,3).

Что касается до перваго члена ряда изслѣдуемыхъ соединеній: именно дигидрорезорцина, то мнѣ было извѣстно, что возстановленіемъ этого соединенія интересовался проф. Н. Д. Зелинскій, который любезно и сообщилъ мнѣ слѣдующее. „Дигидрорезорцинъ мы съ Н. Червяковымъ получали, возстановляя двухпроцентной амальгамой натрія въ кипящемъ водномъ растворѣ резорцинъ. Въ общемъ мы готовили этотъ препаратъ по Мерлингу, введя нѣкоторыя усовершенствованія въ методику его полученія. Дальнѣйшее его возстановленіе въ діолъ велось въ алкогольномъ растворѣ натріемъ приблизительно въ такихъ же условіяхъ, какъ мы съ Вами возстановляли диметилдигидрорезорцинъ. Изъ каждыхъ 10 гр. дигидрорезорцина мы получали по 4 гр. гликоля въ жидкомъ видѣ, кипящаго 138° — 141° при 11 мм. Очищали гликоль черезъ ацетильное производное, точка кипѣнія котораго 127—128° при 11 мм.“ [2]).

Выводы.

Принимая во вниманіе полученныя данныя, сдѣлаемъ слѣдующіе выводы.

1. Дигидрорезорцины возстановляются до циклогександіоловъ болѣе или менѣе хорошо. По способности къ возстановленію дигидрорезорцины располагаются въ слѣдующій рядъ:

1. Диметилдигидрорезорцинъ.
2. Фенилдигидрорезорцинъ.
3. { Дигидрорезорцинъ. Триметилдигидрорезорцинъ.

Подъ способностью къ возстановленію мы понимаетъ здѣсь максимальный выходъ, полученный въ томъ или другой случаѣ. Полнѣе всего возстановленіе идетъ для диметилдигидрорезорцина, затѣмъ по величинѣ полученнаго выхода слѣдуетъ фенилдигидрорезорцинъ и наконецъ дигидрорезорцинъ и триметилдигидрорезорцинъ, которые возстановляются, повидимому, съ одинаковымъ выходомъ.

---

[1]) Gilling. Journ. Chem. Soc., **103 — 4**, 2029 (*1913*).

[2]) Циклогександіолъ(1,3) въ ничтожномъ количествѣ другимъ способомъ полученъ Сабатье и Мелемъ (C. R., **146**, 1195 (*1908*)).

2. Не наблюдается какихъ-либо правильныхъ отношеній между способностью къ возстановленію дигидрорезорциновъ и накопленіемъ метильныхъ группъ въ молекулѣ отъ нуля до трехъ. Такъ, по количеству метильныхъ группъ диметилдигидрорезорцинъ занимаетъ среднее мѣсто. По способности возстановляться онъ занимаетъ первое мѣсто и т. д.

3. Рядъ константъ диссоціаціи

для	дигидрорезорцина	$K = 0{,}00055$
„	метилдигидрорезорцина . . .	$K = 0{,}00057$
„	диметилдигидрорезорцина . .	$K = 0{,}00071$
„	фенилдигидрорезорцина. . .	$K = 0{,}0012$

полученный Шиллингомъ и Форлендеромъ [1]) тоже не даетъ правильныхъ отношеній со способностью дигидрорезорциновъ къ возстановленію.

4. Нѣкоторая правильность наблюдается при сопоставленіи отношенія дигидрорезорциновъ къ гидролизу щелочью и возстановленію. Дѣло въ томъ, что, какъ показали изслѣдованія Кновенагеля, Кроссли, Мерлинга, Форлендера и др., при дѣйствіи щелочью кольцо дигидрорезорциновъ размыкается и получаются соотвѣтствующія кетокислоты, напр. метилдигидрорезорцинъ даетъ β-метил-γ-ацетилмасляную кислоту.

```
        CH3                      CH3
        |                        |
        CH                       CH
       /  \                     /  \
   H2C      CH2     →       H2C      CH2
    |        |               |        |
    CO      CO               CO      COOH
      \    /                   \
       CH2                      CH3
```

Кѣмъ-либо однимъ для всѣхъ интересующихъ насъ соединеній такое изслѣдованіе проведено не было и потому мы принуждены пользоваться данными различныхъ изслѣдователей, полученными при различныхъ условіяхъ. Сопоставляя эти данныя [2]) съ нашими

[1]) Schilling u. Vorländer. Lieb. Ann., **308**, 184 (*1899*).

[2]) Дигидрорезорцинъ. Vorländer. Lieb. Ann., **294**, 272. Метилдигидрорезорцинъ. Vorländer u. Kalkow. Ber., **30**, 1801. Диметилдигидрорезорцинъ. — idem; затѣмъ Komppa. Ber., **32**, 1422; Триметилдигидрорезорцинъ.—Crossley. Journ. Chem. Soc., **79**, 138; Фенилдигидрорезорцинъ. Michael. Ber., **27**, 2129; Vorländer. Ber., **27**, 2057; Vorländer. Lieb. Ann., **294**, 317; Crossley. Journ. Chem. Soc., **79**, 138; Knoevenagel. Ber., **27**, 2342; Dickmann. Ber., **41**, 1266; Stobbe. Ber., **28**, 1123 (*1895*), см. Vorländer. Lieb. Ann., **294**, 317.

данными по возстановленію, приходимъ къ слѣдующему. Очень трудно гидролизуется щелочью диметилдигидрорезорцинъ, при возстановленіи этого соединенія нами полученъ наилучшій выходъ. Дигидрорезорцинъ и фенилдигидрорезорцинъ гидролизуются гораздо легче, при возстановленіи этихъ соединеній нами получены выходы худшіе сравнительно съ диметилдигидрорезорциномъ. Способность къ гидролизу находится какъ бы въ обратномъ отношеніи со способностью къ возстановленію. Триметилдигидрорезорцинъ стоитъ особнякомъ — онъ сравнительно трудно возстановляется и трудно гидролизуется.

Настоящая работа, являясь моимъ самостоятельнымъ изслѣдованіемъ, въ то же время органически связана съ предыдущей работой, исполненной совмѣстно съ профессоромъ Николаемъ Димитріевичемъ Зелинскимъ [1]), а потому она естественно будитъ во мнѣ чувство искренней благодарности къ моему глубокоуважаемому учителю, подъ руководствомъ котораго, полнымъ доброй заботливости и неустаннаго вниманія, я сдѣлалъ свои первые шаги въ области научнаго химическаго эксперимента.

Настоящая работа была доложена 10 мая 1914 года въ засѣданіи секціи химіи Императорскаго Московскаго Общества Испытателей Природы. Одновременно съ возстановленіемъ дигидрорезорциновъ я занимался возстановленіемъ эфировъ дигидрорезорциловыхъ кислотъ, о чемъ было доложено въ томъ же засѣданіи (см. Протоколы зас. Имп. Моск. Общ. Испыт. Прир.).

---

[1]) Ж. Р. Х. О., **45**, 83 (*1913*). Ber., **46**, 1466 (*1913*).

ПРОТОКОЛЪ

ЭКСТРЕННАГО ЗАСѢДАНІЯ ОТДѢЛЕНІЯ ХИМІИ

Р. Ф.-Химическаго Общества

2-го апрѣля 1915 года.

Подъ редакціей **Л. А. Чугаева**.

Предсѣдательствуетъ А. А. Яковкинъ, Предсѣдатель Отдѣленія.

Предсѣдатель Комиссіи по разработкѣ вопроса о химическомъ образованіи въ Россіи, Л. А. Чугаевъ представляетъ докладъ о первой части работъ Комиссіи. Въ составъ послѣдней вошли слѣдующія лица: Н. П. Асѣевъ, Е. В. Биронъ, В. Н. Верховскій, М. С. Вревскій, А. С. Гинзбергъ, Н. Д. Зелинскій, Н. С. Курнаковъ, П. Л. Мальчевскій, А. Е. Порай-Кошицъ, В. И. Похитоновъ, С. А. Пржибытекъ, Н. А. Пушинъ, С. И. Созоновъ, Н. В. Соколовъ, К. И. Смоленскій, В. Е. Тищенко, А. Е. Фаворскій, Л. А. Чугаевъ, П. И. Шестаковъ, И. Ф. Шредеръ, А. А. Яковкинъ и П. П. Федотьевъ.

Сверхъ того на отдѣльныя засѣданія были приглашены гг. С. П. Костычевъ и В. А. Догель по поводу обсужденія вопроса о преподаваніи біологіи и А. В. Васильевъ по вопросу о преподаваніи математики. До сего времени (съ ноября 1914 г.), Комиссія имѣла 8 засѣданій: въ программу ея работъ вошло обсужденіе слѣдующихъ вопросовъ: 1) о постановкѣ химическаго образованія въ университетѣ, 2) о постановкѣ химическаго образованія въ высшихъ техническихъ учебныхъ заведеніяхъ и 3) о подготовкѣ, которую получаютъ молодые люди въ средней школѣ поскольку эта подготовка касается нуждъ химическаго образованія.

Результаты работъ Комиссіи по первому изъ этихъ вопросовъ который, въ качествѣ важнѣйшаго, былъ выдвинутъ на первую очередь, резюмированы въ запискѣ „о необходимости учрежденія

самостоятельнаго химическаго Отдѣленія на физико-математическихъ факультетахъ Императорскихъ Россійскихъ Университетовъ". Записка эта была отпечатана и разослана гг. членамъ Отд. Химіи Р. Ф. Х. О., какъ городскимъ такъ и иногороднимъ съ просьбой прислать о ней отзывъ не позднѣе 28 марта с. г. Къ сожалѣнію печатаніе, по типографскимъ условіямъ, нѣсколько задержалось. Между тѣмъ важно было возможно скорѣе представить записку на утвержденіе Отдѣленія, съ тѣмъ чтобы окончательный текстъ ея могъ быть опубликованъ и разосланъ учрежденіямъ и лицамъ, заинтересованнымъ въ правильной постановкѣ дѣла химическаго образованія въ Россіи, еще до окончанія весенняго семестра текущаго года. Этимъ объясняется то обстоятельство, что многіе, особенно иногородніе члены Отдѣленія имѣли въ своемъ распоряженіи лишь весьма короткій промежутокъ времени для ознакомленія съ содержаніемъ записки и для представленія о ней отзыва.

Не смотря на эти неблагопріятныя условія, записка встрѣтила самый живой откликъ среди членовъ Отдѣленія, что указываетъ на своевременность возбуждаемыхъ въ ней вопросовъ. Всѣмъ авторамъ отзывовъ Комиссія выражаетъ свою глубокую благодарность. Ко дню засѣданія всего было получено 49 писемъ, представляющихъ мнѣнія 59 лицъ (нѣкоторыя письма подписаны нѣсколькими лицами).

Отзывы поступили отъ гг. И. И. Андреева, А. И. Анненкова, С. П. Бабада, А. А. Байкова, Е. В. Бирона, А. Я. Богородскаго, А. Д. Богоявленскаго, М. В. Бородулина, В. Я. Бурдакова, П. П. фонъ-Веймарна, В. И. Вернадскаго, Н. Н. Вознесенскаго, А. Ф. Герасимова, В. С. Гулевича, Л. Г. Гурвича, Д. К. Добросердова, И. В. Егорова, С. І. Залѣскаго, Н. Д. Зелинскаго, М. Д. Зуева, Н. А. Изгарышева, В. А. Измаильскаго, П. А. Кашинскаго, И. В. Куликова, Н. В. Култашева, Г. А. Ландезена, В. В. Лонгинова, А. І. Лукашука, Н. Н. Любавина, Л. М. Лялина, А. Л. Маркмана, П. Г. Меликова, Б. А. Мещерскаго, Е. И. Орлова, И. П. Осипова, Б. П. Пентегова, Н. И. Пескова, В. А. Плотникова, М. Н. Попова, Е. С. Пржевальскаго, А. В. Раковскаго, М. А. Ракузина, Н. А. Розанова, В. С. Садикова, А. В. Сапожникова, В. И. Смирнова, А. П. Снѣсарева, Н. В. Соколова, Б. И. Субботина, А. И. Тихонравова, И. К. Траубенберга, А. И. Тулпарова, А. Е. Успенскаго, А. Е. Ферсмана, И. Г. Центнершвера, В. В. Челинцева, А. Е. Чичибабина, А. Н. Щербакова и В. И. Юркевича.

Такимъ образомъ откликнулось на записку 11% всѣхъ членовъ Отдѣленія, въ томъ числѣ болѣе половины (64%) иногороднихъ.

Переходя къ содержанію отзывовъ, прежде всего слѣдуетъ отмѣтить, что мысль объ организаціи новаго Отдѣленія на физико-математическомъ факультетѣ встрѣтила полное, всеобщее сочувствіе, и только одно лицо находило эту мѣру безусловно нежелательной. По вопросу о названіи новаго Отдѣленія громадное большинство гг. членовъ присоединилось къ мнѣнію комиссіи, и только 4 лица высказались въ пользу названія „физико-химическое Отдѣленіе". При этомъ А. В. Сперанскій ссылался на проэктъ, разработанный въ Университетѣ Св. Владиміра, а И. П. Осиповъ на проэктъ Харьковскаго Университета [1]).

Далѣе главнѣйшими темами для обсужденія въ поступившихъ отзывахъ были вопросы: о размѣрахъ и характерѣ преподаванія на новомъ Отдѣленіи біологическихъ наукъ, о преподаваніи физики и математики, объ усиленіи преподаванія технической химіи и о введеніи обязательнаго практикума по этому предмету, о введеніи нѣкоторыхъ новыхъ предметовъ, кромѣ перечисленныхъ въ запискѣ, какъ обязательныхъ, въ томъ числѣ особенно геологіи и исторіи химіи, такъ и факультативно-обязательныхъ.

Всѣ эти и нѣкоторые другіе вопросы, затронутые въ присланныхъ отзывахъ, были подвергнуты подробному обсужденію въ засѣданіи Комиссіи 30 марта с. г., и по цѣлому ряду пунктовъ было признано желательнымъ ввести въ записку соотвѣтствующія дополненія и поправки, которыя и были приведены докладчикомъ. Важнѣйшія изъ этихъ поправокъ: 1) введеніе обязательныхъ курсовъ: по исторіи химіи и по геологіи (петрографіи и динамич. геологіи), а также обязательныхъ практическихъ занятій по технической химіи, и по минералогіи на III и IV семестрахъ. 2) Нѣкоторое увеличеніе числа часовъ лекцій по термодинамикѣ и механикѣ, причемъ оба предмета рѣшено помѣтить въ учебномъ планѣ отдѣльно. 3) Обозначеніе всѣхъ трехъ біологическихъ курсовъ, предположенныхъ въ запискѣ, однимъ общимъ названіемъ „біологія", и поясненіемъ этого названія въ примѣчаніи. 4) Дополненіе списка факультативно-обязательныхъ курсовъ рядомъ новыхъ, не указанныхъ въ запискѣ.

---

[1]) Въ Юрьевскомъ Университетѣ болѣе полувѣка существуетъ Химическое отдѣленіе, программы котораго были предоставлены въ распоряженіе Комиссіи гг. Богоявленскимъ, Ландезеномъ, Култашевымъ.

Предлагая записку съ указанными исправленіями и дополненіями на обсужденіе Собранія, докладчикъ вмѣстѣ съ тѣмъ отмѣчаетъ нѣкоторые пункты по которымъ Комиссія не согласилась съ мнѣніемъ одного изъ своихъ сочленовъ, Е. В. Бирона. Главнѣйшіе изъ этихъ пунктовъ, на которыхъ настаиваетъ Е. В. Биронъ, о чемъ онъ и проситъ довести до свѣдѣнія Собранія, сводятся къ слѣдующему. По мнѣнію Е. В. Бирона, надо совершенно исключить біологію изъ цикла предметовъ, обязательныхъ для всѣхъ студентовъ Химическаго Отдѣленія, и затѣмъ въ планѣ преподаванія привести подробный обзоръ тѣхъ ближайшихъ спеціальностей, къ которымъ долженъ быть пріурочиваемъ выборъ факультативно обязательныхъ курсовъ.

Послѣ оживленнаго обмѣна мнѣній въ которомъ принимали участіе гг. Н. Д. Зелинскій, С. І. Залѣсскій, Н. А. Пушинъ, Н. С. Курнаковъ и др. собраніе признаетъ желательнымъ учрежденіе на физикоматематическихъ факультетахъ Россійскихъ Университетовъ Химическаго Отдѣленія, на основаніяхъ изложенныхъ въ запискѣ и съ тѣми измѣненіями, которыя были предложены Комиссіей. Далѣе Комиссіи поручается проредактироваръ окончательный текстъ записки, и по отпечатаніи таковой, представить ее черезъ особую депутацію г. Управляющему Министерствомъ Народнаго Просвѣщенія.

ТОМЪ XXIV.

№ 4.

ПРОТОКОЛЪ

ЗАСѢДАНІЯ ОТДѢЛЕНІЯ ХИМІИ

Р. Ф.-Химическаго Общества

9-го апрѣля 1915 года.

Подъ редакціей **Л. А. Чугаева**.

Предсѣдательствуетъ А. А. Яковкинъ, Предсѣдатель Отдѣленія.

Предсѣдательствующій сообщаетъ, что по иниціативѣ Совѣта Отд. Химіи Р. Ф. Х. О. 12-го сего апрѣля на могилѣ М. В. Ломоносова по случаю исполнившагося 150-лѣтія со дня его смерти будетъ отслужена панихида.

Предсѣдательствующій предлагаетъ Отдѣленію намѣтить кандидатовъ на должность члена Совѣта Отд. взамѣнъ избраннаго дѣлопроизводителемъ Л. А. Чугаева.

Со стороны Совѣта кандидатомъ предложенъ Н. С. Курнаковъ.

Члены Отдѣленія намѣчаютъ кандидатами Н. С. Курнакова и Е. В. Бирона.

Предсѣдательствующимъ прочитывается письмо отъ Н. О. Шумовой-Зиберъ съ выраженіемъ благодарности за избраніе ея членомъ Совѣта Отд.

Членами О-ва по Отд. Химіи

Предложены:	Предлагаютъ:
Аббакумовская Лидія Николаевна, оконч. В. Ж. Курсы въ Москвѣ.	С. Наметкинъ, А. Руженцова, А. Горячевъ.
Морозова Ольга Николаевна, оконч. В. Ж. Курсы въ Москвѣ.	Тѣ-же.
Хухрикова Анна Михайловна, оконч. В. Ж. Курсы въ Москвѣ.	Тѣ-же.
Шлезенгеръ Марія Александровна, оконч. В. Ж. Курсы въ Москвѣ.	Тѣ-же.
Кизель Александръ Робертовичъ, прив.-доц. Московскаго Ун-та.	Тѣ-же.
Калининъ Михаилъ Николаевичъ, оконч. Ун-тъ.	С. Вуколовъ, Г. Давыдовъ, Н. Соковнинъ.
Перовъ Сергѣй Степановичъ, лабор. молочнаго Ин-та въ Вологдѣ.	В. Курбатовъ, В. Долголенко, Н. Голубицкій.
Пенгу Николай Васильевичъ, инженеръ-химикъ.	Тѣ-же.
Яичниковъ Иванъ Степановичъ, оконч. Ун-тъ и Московскій С. Х. Ин-тъ.	Н. Демьяновъ, Н. Розановъ, К. Дебу.
Словцовъ Борисъ Ивановичъ, проф. Ж. Медиц. Ин-та.	Л. Чугаевъ, В. Тищенко, М. Вишняковъ.
Бенкендорфъ Александръ Михайловичъ, геологъ.	В. Герръ, А. Яковкинъ, Л. Чугаевъ.
Князь Циціановъ Георгій Давыдовичъ, химикъ.	Тѣ-же.
Рожественскій Алексѣй Алексѣевичъ, геологъ.	Тѣ-же.
Смирновъ Петръ Александровичъ, лабор. Алексѣевскаго Донскаго Полит. Ин-та.	Н. Славскій, Н. Остроумовъ, Б. Кеммеръ.

Закрытой баллотировкой членами О-ва по Отд. химіи избраны: С. Н. Даниловъ, Н. И. Червяковъ, Е. Е. Вурцель, В. К. Федоровичъ, А. А. Ивановъ, Ѳ. Ф. Епифановъ, П. С. Якушевичъ.

Сдѣланы сообщенія:

30) Л. А. Чугаевъ и С. С. Кильтыновичъ. Объ амміачныхъ соединеніяхъ плато-нитрита.

1) Въ противоположность мнѣнію Ланга и Везэ, соединеніе $Pt . 2NH_3 . (NO_2)_2$, получающееся при дѣйствіи амміака на растворимые плато-нитриты, оказалось принадлежащимъ къ ряду цисъ (семи-диамминовому, по прежней терминологіи), ибо можетъ быть превращено въ хлоридъ Пейроне и въ комплексную соль $[(NO_2)_2PtC_2O_4]K_2$.

2) Присоединяя NH_3, обѣ изомерныхъ модификаціи динитродиаммин-платины $[Pt2NH_3(NO_2)_2]$ образуютъ аналогъ соли Клеве $[Pt3NH_3NO_2]NO_2$, легко диссоціирующій съ переходомъ въ трансъ модификацію исходнаго соединенія $[Pt . 2NH_3 . (NO_2)_2]$, и дающій характерный хлоро-платинитъ $\left[Pt \begin{matrix} 3NH_3 \\ NO_2 \end{matrix}\right]_2 PtCl_4$, а также плато-нитритъ: $\left[Pt \begin{matrix} 3NH_3 \\ NO_2 \end{matrix}\right]_2 Pt(NO_2)_4$.

31) Л. А. Чугаевъ и П. Н. Владимировъ. Электропроводность амміачныхъ соединеній плато-нитрита.

Въ ряду соединеній

I.	II.	III.	IV.
$\left[Pt(NO_2)_4\right]K_2$	$\left[Pt \begin{matrix} 2NH_3 \\ (NO_2)_2 \end{matrix}\right]$	$\left[Pt \begin{matrix} 3NH_3 \\ NO_2 \end{matrix}\right]NO_2$	$\left[Pt4NH_3\right](NO_2)_2$

молекулярная электропроводность μ измѣняется въ порядкѣ совершенно аналогичномъ тому, который установленъ Вернеромъ для соотвѣтствующихъ соединеній двухлористой платины, причемъ максимальныя значенія μ наблюдаются для соединеній I и IV, а минимальное (μ между 1 и 2) для обоихъ изомеровъ (cis и trans), отвѣчающихъ формулѣ $\left[Pt \begin{matrix} 2NH_3 \\ (NO_2)_2 \end{matrix}\right]$.

32) А. А. Ваншейдтъ. Синтезъ нафтопроизводныхъ дибифениленъ-этана.

Исходнымъ матеріаломъ для синтеза окрашенныхъ углеводородовъ типа дибифениленъ-этена $(C_6H_4)_2C = C(C_6H_4)_2$ могутъ служить мезогалоидопроизводныя флуорена, хризофлуорена и ди-$\alpha\beta$-нафтофлуорена строенія

$$(1)\ \begin{matrix} C_6H_4 \\ \cdot \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} H \\ \\ X \end{matrix} \qquad (2)\ \begin{matrix} C_{10}H_6 \\ \cdot \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} H \\ \\ X \end{matrix} \qquad (3)\ \begin{matrix} C_{10}H_6 \\ \cdot \\ C_{10}H_6 \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} H \\ \\ X \end{matrix}.$$

Изъ этихъ соединеній производныя флуорена (1) уже извѣстны, а галоидъ-гидрины (2), т. е. хлоръ-хризофлуоренъ (почти безцв. иглы съ т. пл. 146°) и бромъ-хризофлуоренъ (блѣдно желтыя иглы съ т. пл. 142°) легко получаются дѣйствіемъ HCl и HBr

на хризофлуоренолъ $\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ . \\ C_6H_4 \end{matrix} > C < \begin{matrix} H \\ \\ HO \end{matrix}$. Для полученія же хлоръ-динафтофлуорена (лимонножелтыя иглы съ т. пл. 218°) и бромъ-динафтофлуорена (ярко-желтыя иглы съ т. пл. 234°) строенія (3) кетонъ $(C_{10}H_6)_2CO$ [1]) возстановлялся цинковой пылью въ уксусно-кислой средѣ въ карбинолъ $(C_{10}H_6)_2CHOH$ (безцв. крист. съ т. пл. 262°) и послѣдній обрабатывался галоидоводородомъ.

Подвергнутые дѣйствію спиртовой щелочи въ ацетоновой средѣ эти галоидопроизводныя превращаются по ур-нію

$$RCHX + YHCR' \rightarrow RC = CR' + HX + HY$$

въ окрашенные углеводороды бифульвеннаго типа, но послѣдніе могутъ быть получены этимъ путемъ лишь въ аморфномъ видѣ. Поэтому лучше вести процессъ синтеза въ двѣ стадіи, осуществляя въ первой синтезъ хорошо кристаллизующихся углеводородовъ типа дибифениленъ-этана $(C_6H_4)_2CH \cdot HC(C_6H_4)_2$ и дегидрогенизируя эти уг-ды по схемѣ $RCH \cdot HCR' \rightarrow RC = CR' + H_2$ во второй.

Симметрическія нафтопроизводныя дибифениленъ-этана

$$\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ . \\ C_6H_4 \end{matrix} > CH \cdot HC < \begin{matrix} C_{10}H_6 \\ . \\ C_6H_4 \end{matrix}$$

I (безцв. крист. съ т. пл. 221°) и $(C_{10}H_6)_2CH \cdot HC(C_{10}H_6)_2$ II (безцв. крист. съ т. пл. 355°) образуются при кипяченіи галоидъ-гидринодъ (2) и (3) съ порошкомъ мѣди въ бензолѣ или съ избыткомъ NaJ въ ацетонѣ. Несимметрическіе же уг-ды $(C_{10}H_6)_2CH \cdot HC(C_6H_4)_2$ III (безцв. крист., т. пл. 270°) и $(C_{10}H_6)_2CH \cdot HC < \begin{matrix} C_{10}H_6 \\ . \\ C_6H_4 \end{matrix}$ IV (безцв. крист., т. пл. 268°), а также уг-родъ II получаются по ур-нію $RCHX + H_2C(C_{10}H_6)_2 \rightarrow RCH \cdot HC(C_{10}H_6)_2 + HX$ при дѣйствіи спиртовой щелочи на галоидфлуорены 1, 2 и 3, растворенные въ ацетонѣ, въ присутствіи динафтофлуорена.

33) А. А. Ваншейдтъ. Новые способы полученія окрашенныхъ углеводородовъ типа дибифениленъ-этена.

Превращеніе безцвѣтныхъ уг-родовъ въ окрашенные можетъ быть осуществлено либо дѣйствіемъ спиртовой щелочи и кислорода воздуха на пиридиновые растворы гидро-бифульвеновъ по

---

[1]) См. Дневникъ II Менделѣевскаго съѣзда вып. 6, стр. 73.

ур-нію $RCH . HCR' + KOH \rightarrow RCK . HCR' \xrightarrow{+O_2} \underset{\displaystyle OOK}{RC}—HCR' \rightarrow RC =$ $= CR' + KOOH$ или же нагрѣваніемъ пиридиновыхъ растворовъ безцв. уг-родовъ съ уксуснокислымъ серебромъ, которое въ данномъ случаѣ дѣйствуетъ въ направленіи $RCH . HCR' + Ag_2O \rightarrow \rightarrow RC = CR' + 2Ag + H_2O$, при чемъ первымъ способомъ удается превратить дибифениленъ-этанъ въ красный уг-родъ Грэбе и уг-родъ I въ кристаллическій бифульвенъ $\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ C_6H_4 \end{matrix} > C = C < \begin{matrix} C_{10}H_6 \\ C_6H_4 \end{matrix}$ (темно-красные крист. съ металлич. блескомъ и т. пл. 318°), а вторымъ — углеводороды II и III въ бифульвены $(C_{10}H_6)_2C = = C(C_{10}H_6)_2$ (блестящіе темно-зеленые крист. съ т. пл. около 350°) и $(C_{10}H_6)_2C = C(C_6H_4)_2$ (темно-фіолетовая крист. съ металлич. блескомъ и т. пл. 315°). Нафтобифульвены обладаютъ характернымъ спектромъ поглощенія и въ пиридиновой средѣ переходятъ обратно въ безцвѣтные уг-роды при дѣйствіи SbH_3, SH_2 и водорода или гидразина въ присутствіи платиновой черни.

Заявлены сообщенія:

34) П. П. фонъ-Веймарнъ. Свойства веществъ и періодическій законъ:

I. Графики съ координатами

$$\left\{ A , \left[\frac{T_s}{A}\right]^n \right\}, \left\{ A , \left[\frac{A}{T_s}\right]^n \right\},$$

какъ главные типы графиковъ свойствъ.

Изъ графиковъ общаго вида $\left\{A^m , T_s^p . A^q\right\}$, гдѣ m положительное, цѣлое или дробное, число, а p и q положительныя или отрицательныя, цѣлыя или дробныя, числа, какъ уже сказано въ моихъ прежнихъ статьяхъ [1]), выдѣляются, по своей простотѣ и закономѣрности, графики, координаты которыхъ обозначены въ заглавіи настоящаго доклада.

Многія другія графики свойствъ могутъ быть разбиты на двѣ группы и каждая изъ этихъ группъ отнесена къ указаннымъ выше типамъ графиковъ (напр. $[A, \nu]$ и $[A, r]$).

---

[1]) П. П. ф.-Веймарнъ. Ж. Р. Х. О. Декабрь 1914 г. Февраль 1915 г. и отд. брошюра „Контрактивные и экспансивные роды энергіи и свойства веществъ", Петроградъ, 1915 г. Книгоизд. „Естествоиспытатель".

Уклоненія отъ типичныхъ графиковъ объясняются рядомъ причинъ, изъ которыхъ особенно интересно вліяніе векторіальности строенія: такія величины какъ T_s, d, r, ν и т. д. въ сильной степени связаны съ векторіальностью и ихъ значенія зависятъ отъ направленія въ пространствѣ. Въ статьѣ будетъ показано, какія интересныя слѣдствія можно сдѣлать объ ассоціаціи жидкостей и сохраненіи у нихъ векторіальности, — слѣдствія вытекающія изъ неравенства по различнымъ направленіямъ r (а стало быть и T_s). Корригируя T_s, можно достигнуть еще большихъ правильностей въ указанныхъ выше графикахъ.

II. Выраженіе $\left\{\alpha \, . \, T_s^p \, . \, A^q + \Delta\right\}$, какъ общая формула для вычисленія значеній величинъ свойствъ веществъ.

Выраженіе приведенное въ заглавіи представляетъ непосредственный результатъ взаимнаго совмѣщенія графиковъ свойствъ; α — для отдѣльныхъ участковъ графиковъ (для опредѣленнаго числа элементовъ періодической системы) можетъ быть принята за постоянную. Подробнѣе въ статьѣ, къ которой приложены двѣ таблицы графиковъ свойствъ, наглядно поясняющія сказанное.

35) Н. С. Константиновъ и В. Н. Смирновъ. О сплавахъ теллура съ сурьмой.

Согласно изслѣдованію Фая и Эшли теллуръ съ сурьмой образуетъ соединеніе состава Sb_2Te_3, которое съ избыткомъ сурьмы даетъ эвтектику. Со стороны же сурьмы, по мнѣнію авторовъ, наблюдается непрерывный твердый растворъ.

При болѣе подробномъ изслѣдованіи, произведенномъ нами методомъ термическаго анализа, и изученія структуры, оказалось, что сурьма и теллуридъ даютъ между собою также эвтектику. Только иногда при быстромъ охлажденіи можно наблюдать однородную структуру, вѣроятно, вслѣдствіе способности сурьмы и теллура образовывать коллоидальные твердые растворы.

36) А. А. Байковъ и Х. Н. Рагозинскій. „Образованіе кристалловъ гидрата извести при твердѣніи цементовъ“.

Если взбалтывать продолжительное время портландъ-цементъ съ водой и затѣмъ оставить его стоять, то со временемъ на стѣнкахъ сосуда появляются безцвѣтные кристаллы, количество которыхъ постепенно растетъ. Кристаллы эти достигаютъ размѣровъ въ 1—2 мм. Оптическія, кристаллографическія свойства и хими-

ческій анализъ показываютъ, что кристаллы эти представляютъ гидратъ окиси кальція $Ca(OH)_2$. Изслѣдуя составъ воды, въ которой находится цементъ, черезъ различные промежутки времени послѣ начала опыта, было найдено, что содержаніе въ ней извести постепенно возрастаетъ, достигаетъ maximum'а черезъ 5—10 дней, и затѣмъ начинаетъ падать. Maximum растворимости извести по своей величинѣ значительно превосходитъ содержаніе извести въ насыщенномъ растворѣ, получаемомъ при дѣйствіи воды на чистый гидратъ окиси кальція (гашеную известь), содержаніе извести въ растворѣ черезъ долгій срокъ, когда выдѣлится много кристалловъ извести, значительно меньше предѣльной растворимости чистой извести. При всѣхъ этихъ явленіяхъ наблюдается весьма характерное растрескиваніе стекла тѣхъ сосудовъ, въ которыхъ происходитъ опытъ. На основаніи этихъ наблюденій механизмъ отвердѣванія портландъ-цемента сводится къ слѣдующему: подъ вліяніемъ воды основные известковые силикаты портландъ-цемента подвергаются гидролитической диссоціаціи, продуктами которой являются кремнеземъ въ формѣ гидрогеля и гидратъ извести въ чрезвычайно мелкомъ видѣ. Благодаря мелкости зерна растворимость извести значительно больше нормальной и такимъ образомъ получается растворъ, сильно пересыщенный по отношенію къ кристаллическому гидрату извести. Изъ этого пересыщеннаго раствора происходитъ кристаллизація гидрата извести въ тѣхъ чрезвычайно малыхъ полостяхъ, которыми пронизана масса гидрогеля, и гдѣ подъ вліяніемъ капилярныхъ силъ, состояніе вещества существенно отличается отъ обычнаго состоянія.

Дѣлопроизводитель доводитъ до свѣдѣнія членовъ Отдѣленія, что по постановленію Отдѣленія лица, желающія сдѣлать сообщеніе въ засѣданіи Отдѣленія, должны **до составленія повѣстки (т. е. не позже 9 час. вечера воскресенія, предшествующаго засѣданію)** *представить краткій рефератъ для напечатанія въ протоколахъ Отд.*

Лица, не представившія реферата къ означенному сроку, лишаются права дѣлать сообщенія.

Рефератъ не долженъ превышать **20 строкъ** *или* **150—160 словъ**. *Рефераты большаго объема дѣлопроизводитель вынужденъ будетъ* **сокращать.**

Рефераты должны доставляться въ совершенно готовомъ для печати видѣ, согласно требованіямъ, установленнымъ Совѣтомъ Отдѣленія. Не удовлетворяющіе этимъ требованіямъ рефераты печататься **не будутъ.**

Заявленія о докладахъ, а равно рукописи рефератовъ слѣдуетъ направлять **въ Химическую Лабораторію Университета** *на имя дѣлопроизводителя или его помощника.*

ПРОТОКОЛЪ

СОЕДИНЕННАГО ЗАСѢДАНІЯ ОТДѢЛЕНІЙ ФИЗИКИ И ХИМІИ

Русскаго Физико-Химическаго Общества

23-го апрѣля 1915 года.

Подъ редакціей **Л. А. Чугаева**.

Предсѣдательствуетъ А. А. Яковкинъ, Президентъ Общества.

Предсѣдательствующій докладываетъ, что Совѣтъ Р. Ф. Х. О.

1) постановилъ учредить при Обществѣ постоянную выставку приборовъ по физикѣ и химіи и ходатайствовать передъ Министерствомъ Народнаго Просвѣщенія о субсидіи на организацію этого дѣла,

2) призналъ желательнымъ учредить при Р. Ф. Х. О. Отдѣленіе Преподаванія Физики и Химіи, разсмотрѣлъ и одобрилъ проектъ правилъ предположеннаго отдѣленія. Вопросъ этотъ будетъ предложенъ на утвержденіе Общаго Собранія Р. Ф. Х. О. осенью текущаго года. Оба вышеозначенныя предположенія возникли по иниціативѣ Отд. Физики и были разсмотрѣны имъ при участіи особыхъ комиссій, а также обсуждались въ Совѣтѣ Отд. Химіи.

Сдѣланы сообщенія:

А. Н. Щукаревъ. Магнитно-химическія явленія.

Авторъ демонстрировалъ вліяніе магнитнаго поля на химическія реакціи

$$FeCl_3 + KJ \text{ и др.,}$$

а также на многія реакціи, происходящія на электродахъ при электолизѣ (Электр. токъ $\perp$ магнит. лин.). Наблюдаемый эффектъ состоитъ въ томъ, что пары платиновыхъ электродовъ, помѣщен-

ныхъ параллельно линіямъ поля, являются заряженными и даютъ при соединеніи съ гальванометромъ токъ. Направленіе этого тока, возникающаго подъ вліяніемъ магнитнаго поля, зависитъ отъ природы электролита.

Подробности будутъ изложены статьей.

П. П. Лазаревъ. Веберъ-Фехнеровскій законъ и фотометрическая методика.

Докладчикъ, указавъ на роль Веберъ-Фехнеровскаго закона въ фотометріи, изложилъ изслѣдованія Гельмгольтца, давшія дальнѣйшія обобщенія закону, и привелъ свои опыты, подтверждающіе выводы Гельмгольтца. Оказывается, что суммація впечатлѣній въ отдѣльныхъ частяхъ сѣтчатки, положенная Гельмгольтцомъ въ основу его изслѣдованій, точно выполняется до тѣхъ поръ, пока изображеніе на сѣтчаткѣ не превосходитъ размѣровъ желтаго пятна. Принимая во вниманіе установленное Гельмгольтцомъ вліяніе собственнаго свѣта сѣтчатки, докладчикъ показалъ, что при фотометріи точечныхъ источниковъ равенство двухъ одинаково субъективно яркихъ точекъ, не всегда соотвѣтствуетъ одинаковости ихъ объективной яркости. Далѣе было указано вліяніе скорости установки и дано обобщенное выраженіе закона Фехнера $\left\{ \frac{\Delta r}{\Delta t \, . \, r} = \right.$ $=$ Const, гдѣ r яркость, Δr ея едва замѣтное приращеніе и Δt время, въ теченіе котораго это приращеніе получается $\Big\}$. Исходя изъ всего вышеизложеннаго, докладчикъ описалъ устройство новаго фотометра съ постоянно движущимся николемъ для ослабленія свѣта, причемъ равенство полей зрѣнія, наблюдаемое глазомъ, отмѣчается электрически на барабанѣ. Такой фотометръ даетъ точность установки до 0,1 %.

ТОМЪ XXIV.

№ 5.

ПРОТОКОЛЪ

ЗАСѢДАНІЯ ОТДѢЛЕНІЯ ХИМІИ

Р. Ф.-Химическаго Общества

7-го мая 1915 года.

Подъ редакціей **Л. А. Чугаева**.

Предсѣдательствуетъ П. И. Шестаковъ, Вице-Предсѣдатель Отдѣленія.

Предсѣдательствующій сообщаетъ о тяжелой утратѣ, понесенной Отдѣленіемъ въ лицѣ скончавшихся членовъ А. А. Глѣбко и лаборанта Женскаго Медицинскаго Института Б. Б. Сциборскаго, погибшаго отъ разрывной нѣмецкой пули.

Память покойныхъ была почтена вставаніемъ.

Памяти Б. Б. Сциборскаго посвящаетъ нѣсколько словъ В. Е. Тищенко, памяти А. А. Глѣбко — Л. А. Чугаевъ.

Предсѣдательствующій прочитываетъ слѣдующіе протоколы:

„Комиссія по присужденію преміи имени Н. Зинина и А. Воскресенскаго въ засѣданіи своемъ 5-го марта 1915 г. постановила предложить Отдѣленію въ текущемъ году преміи не присуждать, а согласно § 11 положенія о преміи присоединить къ капиталу. Подписали: Л. Чугаевъ, Ал. Фаворскій, А. Яковкинъ, В. Тищенко, Н. Курнаковъ.

„Комиссія по присужденію малой преміи имени А. М. Бутлерова, разсмотрѣвъ работы предложенныхъ кандидатовъ, нашла

возможнымъ предложить присудить означенную премію въ текущемъ году Л. М. Кучерову за его работу по изомеризаціи алленовъ въ углеводороды ряда дивинила. 3-го мая 1915 г. Подписали: Н. Курнаковъ, В. Тищенко, Ал. Фаворскій, Л. Чугаевъ".

Закрытой баллотировкой малая премія имени А. М. Бутлерова присуждается Л. М. Кучерову.

Предсѣдательствующій предлагаетъ Отдѣленію изъ числа намѣченныхъ кандидатовъ избрать одного члена Совѣта Отдѣленія.

Закрытой баллотировкой членомъ Совѣта Отдѣленія избирается Н. С. Курнаковъ.

Предсѣдательствующій сообщаетъ, что согласно положенію о преміи имени Л. Н. Шишкова, истекаетъ срокъ подачи работъ на соисканіе означенной преміи.

Членами Общества по Отдѣленію Химіи

Предложены:	Предлагаютъ:
Лазаревъ Петръ Петровичъ, профессоръ.	Ал. Фаворскій, Л. Чугаевъ, В. Божовскій.
Шестопалъ Константинъ Яковлевичъ, инженеръ-химикъ.	Ф. Селивановъ, А. Гулевичъ, Г. Вейнштейнъ.
Любржинская Ева Ефимовна, магистръ естественныхъ наукъ Манчестерскаго Университета.	А. Огородниковъ, М. Сканави-Григорьева, В. Хлопинъ.

Членами Общества по Отдѣленію Химіи избраны: М. В. Харитонова, А. В. Григорьева, Е. Θ. Ковалевская, В. І. Бузниковъ, Н. И. Морозовъ, В. Я. Аносовъ, М. К. Петровъ, И. Н. Заозерскій, М. А. Гриндель, С. А. Янулянисъ, Н. В. Танцевъ.

Въ теченіе 1914 года въ библіотеку Отдѣленія поступили слѣдующія книги:

Г. — Аршиновъ, В. В. О включеніяхъ антраксолита (антрацита) въ изверженныхъ горныхъ породахъ Крыма. Москва. 1914.

И. — Аршиновъ, В. В. Замѣтка о пользѣ изданія оттисковъ спеціальныхъ научныхъ журнальныхъ статей. Москва. 1914.

В. II. — Болсуновъ, Г. М. Введеніе въ космографію. Петроградъ. 1914.

И. — Внѣшняя торговля по европейской границѣ за январь — сентябрь 1914 г. Выпуски 341—349. Петроградъ. 1914.

А. — Двигатель. 1914 г. VIII годъ изданія. №№ 1—13. Петроградъ

А. — Ежегодникъ магнито-метеорологической обсерваторіи Императорскаго Новороссійскаго университета. 1913 г. Одесса. 1914.

А. — Записки Западно-Сибирскаго Отдѣла Императорскаго Русскаго Географическаго Общества. Кн. 36, вып. 2.

И. — Записки по гидрографіи, издаваемыя Главнымъ Гидрографическимъ Управленіемъ. Т. 37, часть 2. Т. 38, вып. 1, 2, 3 и 4. Петроградъ. 1914.

А. — Записки Симбирскаго Областного Естественно-историческаго Музея. В. I. 1913 г. Спб. 1913

А. — Извѣстія Тульскаго Общества Любителей Естествознанія. Вып. II. Тула. 1913.

А. — Извѣстія Общества Изученія Олонецкой губерніи. 1913 г. № 1. 1914 г. №№ 4—8. Петрозаводскъ.

А. — Извѣстія Алексѣевскаго Донского Политехническаго Института въ Новочеркасскѣ. 1912 г. Т. I

А. — Извѣстія Московскаго Коммерческаго Института. Экономическое отдѣленіе. Книга I.

А. — Извѣстія Электротехническаго Института Императора Александра III. Выпуски IV, VI, VIII, X и XI. Петроградъ. 1910—1914.

А. — Извѣстія Екатеринославскаго Горнаго Института за 1914 годъ. Годъ 10. Вып. I и II. Екатеринославъ. 1914.

А. — Извѣстія Сухумской садовой и сельско-хозяйственной опытной станціи. 1914. № 15, № 18. Повторительный курсъ огородничества. Сухумъ.

Г. — Киндъ, В. А. Очеркъ нѣкоторыхъ мѣсторожденій нефти, каменнаго угля, асфальта и естественнаго газа. Спб. 1913.

Г. — Киндъ, В. А. Отчетъ о посѣщеніи русскихъ мѣсторожденій битумовъ. Спб. 1913.

Б. II. — Караоглановъ, З. Тегловно опрѣдѣление на магнезия. София. 1911.

Б. II. — Караоглановъ, З. Съединения на сѣрния двуокисъ. Часть I. Съединения на сѣрния двуокисъ съ диоксибензолитѣ. Часть II. Съединения на сѣрния двуокисъ съ азотсъдержащи органически основи. София. 1909.

Б. II. — Караоглановъ, З. Титрометрично опрѣдѣление на мангана. София. 1912.

И. — Матеріалы къ обзору дѣятельности центральной химической лабораторіи министерства финансовъ за 1897—1898 гг. Таблицы. Одесса. 1909.

Б. II. — Михайленко, Я. И. и Мушинскій, П. Г. О дѣйствіи металлическаго магнія на кристаллизаціонную воду

кристаллогидратовъ. Активированіе металлическаго магнія солями. Томскъ. 1914.

Б. II. — Мережковскій, Б. К. Тетраметилалленъ, его полимеризація и изомеризація.

Е. — Новое, Manuale Pharmaceuticum. Выпускъ 2-ой. 1910.

Е. — Обзоръ новѣйшихъ лѣкарственныхъ и секретныхъ средствъ. Выпускъ 2-й. Москва. 1910.

И. — Обзоръ внѣшней торговли Россіи по европейской и азіатской границамъ за 1912 г. Части I и II. Изданіе Департамента Таможенныхъ Сборовъ. Петроградъ. 1914.

А. — Отчетъ Западно-Сибирскаго Отдѣленія Императорскаго Русскаго Географическаго Общества за 1910—1911 гг.

И. — Отчетъ за 1912 г. Высшихъ Женскихъ Курсовъ, учрежденныхъ О-мъ Взаимопомощи Трудящихся Женщинъ. Харьковъ. 1914.

И. — Отчетъ о дѣятельности Бактеріологическаго Института Харьковскаго Медицинскаго Общества за 1913 г.

А. — Отчетъ о дѣятельности Физико-Химическаго Общества при Императорскомъ Университетѣ Св. Владимира за 1913 годъ. Годъ 4. Кіевъ. 1914.

И. — Отчетъ Главнаго Гидрографическаго Управленія Морского Министерства за 1913 г. Петроградъ. 1914.

А. — Природа. Журналъ Николаевскаго Общества любителей природы. 1913 г. № 10. 1914 г. №№ 4—7.

Е. — Поповъ, Е. Л. Предметы домашняго обихода. Сборникъ точныхъ рецептовъ для приготовленія наиболѣе употребительныхъ въ хозяйствѣ составовъ и средствъ. Москва. 1914.

Б. II. — Паскаль, П. Магнито-Химія. Аддитивность діамагнитныхъ свойствъ и ея примѣненіе къ опредѣленію строенія. Переводъ Н. А. Колоссовскаго. Петроградъ. 1914.

Ж. I. — Работы лабораторіи общей зоотехніи при Московскомъ Сельскохозяйственномъ Институтѣ. Москва. 1914.

Б. I. — Сапожниковъ, А. В. Общая теоретическая химія. Спб. 1913.

Ж. I. — Сапожниковъ, А. В. Заводы для производства пороха и взрывчатыхъ веществъ. Петроградъ. 1914.

Б. I. — Сапожниковъ, А. В. Азотная кислота и селитра изъ воздуха. Спб. 1911.

Ж. II. — Сапожниковъ, А. В. Отчетъ о заграничной командировкѣ въ Америку въ 1912 г. Спб. 1913.

Ж. II. — Сапожниковъ, А. В. Техническіе способы полученія водорода. Спб. 1912.

Б. II. — Сапожниковъ, А. В. Практическія занятія параллельныя курсу неорганической химіи. Из. 3-е. Спб. 1913.

А. — Сборникъ на Българската Академия на наукитѣ. Книга II. Клонъ природо математиченъ. 1. София. 1913.

Б. II. — Селивановъ, Ѳ. Къ вопросу о гидратахъ окиси кальція и ихъ молекулярныхъ соединеніяхъ. Одесса. 1913.

И. — Списокъ періодическихъ изданій, изъ которыхъ извлекается научная литература по естествознанію и математикѣ для международнаго каталога „Internationale Catalogue of Scientific Literature“.

А. — Труды Кіевскаго Бактеріологическаго Института. Т. I. Вып. I. Кіевъ. 1913.

Г. — Труды Второго Всероссійскаго Съѣзда дѣятелей по практической геологіи и развѣдочному дѣлу, состоявшагося съ 26 декабря 1911 г. по 4 января 1912 г. въ С.-Петербургѣ. Вып. I. Спб. 1913.

Ж. II. — Труды опытныхъ станцій при Московскомъ Сельско-хозяйственномъ Институтѣ. Селекціонная станція № 2. С. Жигаловъ. Матеріалы по селекціи ржи въ 1909—1913 гг. № 3. Матеріалы по селекціи краснаго клевера. № 4. Отчетъ о дѣятельности станціи за 1913 г. Москва. 1914.

И. — Указатель русской литературы по математикѣ, чистымъ и прикладнымъ естественнымъ наукамъ за 1906 г. Подъ ред. проф. В. К. Совинскаго. 3-я серія, т. VIII. Кіевъ. 1913.

Б. II. — Шестаковъ, П. И. О жирѣ мамонтовъ. Петроградъ. 1914.

Е. — Щербачевъ, Д. Обзоръ новѣйшихъ лекарственныхъ и секретныхъ средствъ. Вып. 6. Москва. 1914.

Б. I. — Шарвинъ, В. В. Введеніе въ химію. Краткій курсъ неорганической химіи для учебныхъ заведеній и самообразованія. Москва. 1914.

А. — Annales Academiae Scientiarum Fennicae. Ser. B. T. XII, 1; XIII — A; XIII — 3 — 4. Ser. A. T. IV. Helsinki. 1914.

Ж. I. Bates, C. H. Action of the salts in alkali water and sea water on cements. Technologie Paper of the Bureau of Standards. № 13. Waschington. 1913.

В. II. — Bella Gati. Mesure de constants de lignes téléphoniques.

А. — Bolletino Bimestrale. R. Comitato Talassografico Italiano. №№ 24—25—26. Venezia. 1913.

А. — Buletinul de Chimie Anul XV, № 4. Anul. XVI №№ 2—3. Bucuresti.

А. — Bulletin de travaux de la classe des sciences mathematiques et naturelles Svezak. 1. Januar. 1914. Zagreb.

Б. II. — Burgess, G. K. and Crowe, I. I. Critical ranges A_2 and A_3 of pure irons. Waschington. 1914.

Ж. I. — Burton, Mc. Collum and Logan, K. H. Electrolytic corrosion of iron in soils. Technologic Papers of the Bureau ot Standards № 25. Waschington. 1913.

Г. — Departament of the interior. U. S. G. S. Thirty-fourth annual report of the director of the U. S. G. S. to the secretary of the interior. 1913. Waschington. 1913.

Б. II — Discours prononcés en hommage a M. le Prof. Werner dans l'assemblée du 2 mai 1914 de la Société de la Suisse de Chimie à Neuchâtel.

Б. I. — Engler, C. und v. Höfer, H. Das Erdöl, seine Physik, Chemie, Geologie, Technologie und sein Wirtschaftsbetrieb. In fünf Bänden. I Band, 2 Abteilung. Tabellen zum ersten Bande. Leipzig. 1913.

Б. II. — Frankforter, G. B. and Frary, F. C. Equilibria in systems containing alcohols, salts and water, including a new method of alcohol analysis. Mineapolis. 1912.

Б. II. — International Association of Chemical Societies. Proceedings of the Conncil held at the Institut Solvey, Parc Léopold Brussels. September 19 th—23 rd. 1913.

Ж. I. — Jcones Plantarum Formosanarum. Volume III. Taihoku. 1913.

Б. II. — Järvinen, K. K. Ueber die Molekularattraktion, II. Helsinki. 1914.

Б. I. — Index to Patent, Technology, and Bibliography of China Wood Oil (Tung Oil). 1914.

А. — Journal of agricultural Research. Vol. I, № 1. Waschington.

Б. II. — Kolossowsky, Nicolas. A propos d'une note de M. M. L. Gay et F. Ducelliez sur l'interprétation chimique des points singuliers. Paris. 1913.

Б. II. — Kolossowsky, Nicolas. Recherches thermochimiques sur la dissolution III et. IV notes. Bruxelles. 1913.

Б. II. — Kolossowsky, Nicolas. Thermo-chemische Untersuchungen über die Auflösung. Leipzig. 1913.

Б. II. — Kolossowsky, Nicolas. Thermo-chemische Untersuchungen über die Auflösung und theoretische Betrachtungen über die Beziehungen zwischen den chemischen Eigenschaften der Salzlösungen II. Mitteilung. Leipzig. 1913.

B. I. — Les classiques de la science II. Mesure de la vitesse de la lumière. Etude optique des surfaces. Mémoires de Lèon Foucault. Paris.

Б. I. — Les classiques de la science III. Eau oxygénée et ozone. Mémoires de Thénard. Schoenbein De-Mariguac-Soret-Troost-Hautefeuille-Chappuis. Paris.

A. — Mémoires de l'académie Royale des Sciences et des Lettres de Danemark. Copenhague. 7 série, Section des Siences, t. XI, № 5.

A. — Prirodoslovna istrazivanja Hrvatske i Slavonje. Svezak 1. Zagreb. 1913.

A. — Revista de Chimica pura e applicada. № 104. 9 Anno № 8, 9, 10. Lisboa. 1913.

A. — Revista da Sociedade Scientifica de S. Paulo. Vol. VIII, Novembro de 1913.

Ж. I. — Rosa, E. B. Burton, Mc. Collum and Peters, O. S. Electrolysis in concrete. Technologic Papers of the Bureau of Standards. № 18. Waschington. 1913.

A. — Sitzungsberichte der Fennischen Academie der Wissenschaften. 1911. Helsinki. 1913.

A. — Science Conspectus. Vol. IV №№ 2—5. 1914. Massachusets.

A. — Sitzungsberichte und Abhandlungen der naturforschenden Gesellschaft zu Rostock. N. F. Bd. V. Rostock. 1913.

A. — Transaction of the Canadian Institute. Vol. X. Part 1. № 23. Toronto. 1913.

A. — The Science Reports of the Tòhoku Imperial University. First Series. Sendai Japon. Vol. II, №№ 3—5. Vol. III, №№ 1—6.

Б. I. — v. Veimarn, P. P. Zur Lehre von den Zuständen der Materie. Bd. I. Text. Band. II Atlas. Dresden. 1914.

Ж. I. — Waters, C. E. The Evaporation test for mineral lubricating and transformer oils. Technologic Papers of the Burean of Standards. № 13. Waschington. 1913.

Б. II. — Werner Alfred. Sur la constitution et la configuration des combinaisons d'ordre élevé. Genève. 1914.

А. — Zeitschrift für physikalische Chemie. Namen-und Sachregister zu den Bänden 51—75. 1 Lief. (Bogen 1—10) II Lief. (Bogen 11—20). Leipzig. 1914.

Сдѣланы сообщенія:

37) А. Г. Разумниковъ. Законъ Авогадро есть частный случай общаго закона, примѣнимаго ко всѣмъ тремъ состояніямъ матеріи. Выводъ изъ уравненій термодинамикя. Слѣдствія. Разсмотрѣніе величины (для жидк. и тв. состоянія)

$$\frac{M}{d.\ r},\ \text{гдѣ}\ \begin{cases} d = \text{уд. в.} \\ M = \text{мол. вѣсъ} \\ r = \text{число атомовъ въ молекулѣ} \end{cases}$$

показало, что эта величина по мѣрѣ возрастанія степени насыщенности атомовъ, входящихъ въ составъ любого соединенія, стремится къ нѣкоторому минимуму, приблизительно равному 5, что указываетъ на равнообъемность атомовъ въ насыщенныхъ соединеніяхъ.

Существованіе подобнаго минимума обнаруживается и въ замѣчательной пропорціональности между числомъ атомовъ въ молекулѣ и молекулярной рефракціи:

$$R = \frac{2}{3} M\alpha.$$

Отклоненія объясняются различной свѣтопроницаемостью атомовъ (которая анормально велика для I группы періодической системы и анормально мала для VII группы).

Отклоненія (отъ равнообъемности атомовъ) при разсмотрѣніи молекулярныхъ объемовъ объяснимы различіемъ во внутреннемъ давленіи, что удалось доказать, исходя изъ правила Дюлонга-Коппа и перваго закона термодинамики. А именно работы Траубе показали, что при нагрѣваніи тѣла на совершеніе внѣшней работы (противъ давленія P) идетъ приблизительно лишь $^1/_3$ часть всего тепла, поэтому согласно первому закону термодинамики:

$$P\alpha = \frac{42{,}4}{3} \cdot c \cdot d.,\ \text{гдѣ}\ \begin{cases} \alpha = \text{коэфф. расширенія} \\ c = \text{теплоемкость.} \end{cases}$$

По Коппу:

$$M.\ c = 6{,}4 \cdot r,\ \text{или}\ c = \frac{6{,}4 \cdot r}{M}$$

Дѣлая подстановку и преобразуя окончательно, находимъ:

$$P.\ V.\ \alpha = 89.$$

Это ур-ніе показываетъ, что при одинаковыхъ P и α для всякаго состоянія наблюдается одно и то же V, т. е. одинъ и тотъ же средній атомный (а для газовъ — молекулярный) объемъ.

Выводъ:

Частицы любого вещества (и для всякаго состоянія), равномѣрно разсѣянныя въ пространствѣ, занимаютъ при всѣхъ прочихъ одинаковыхъ условіяхъ равные объемы.

Отсюда легко выводится законъ Авогадро, какъ частный случай.

Подробности и слѣдствія въ статьѣ.

38) В. И. Смирновъ. О соотношеніи между упругостями пара твердыхъ и жидкихъ растворовъ и кривыми ихъ плавкости.

Наблюдается глубокая аналогія формъ кривыхъ, характеризующихъ равновѣсіе системъ изъ двухъ компонентовъ, способныхъ непрерывно мѣнять свой составъ, во всѣхъ трехъ случаяхъ: жидкій растворъ — паръ, твердый растворъ — паръ и твердый растворъ — жидкій растворъ.

Эта аналогія дѣлаетъ вполнѣ естественнымъ вопросъ, не находятся ли въ какой-либо опредѣленной зависимости типы кривыхъ плавкости отъ типическихъ случаевъ упругости пара твердыхъ и жидкихъ растворовъ.

Аналитическое изслѣдованіе показываетъ, что необходимъ и достаточнымъ условіемъ для положительнаго рѣшенія задачи является перенесеніе условій кристаллизаціи системы изъ одного на системы изъ двухъ компонентовъ. Однако поставленные опыты указываютъ, что условія кристаллизаціи твердаго раствора только въ точкахъ минимума и максимума аналогичны, при остальныхъ концентраціяхъ существенно отличаются отъ таковыхъ для чистаго компонента. Итакъ поставленная задача рѣшается отрицательно.

39) В. И. Смирновъ. Упругость пара твердыхъ и жидкихъ растворовъ $C_6H_4Cl_2$ съ C_6H_4ClJ и C_6H_4ClBr съ $C_6H_4Br_2$.

Для опредѣленія упругости пара растворовъ былъ примѣненъ методъ, въ основу котораго былъ положенъ принципъ, предложенный впервые Рэлэ. Онъ давалъ возможность опредѣлять упругости пара въ предѣлахъ отъ 0° до 100° до 7 mm. при точности отсчета въ 0,01 mm. Для растворовъ C_6H_4ClBr съ $C_6H_4Br_2$ изученъ рядъ изотермъ только до плавленія твердыхъ растворовъ.

Система $C_6H_4Cl_2$ съ C_6H_4ClJ изслѣдована болѣе подробно въ жидкомъ, твердомъ и переохлажденномъ жидкомъ состояніяхъ.

40) В. И. Смирновъ. О парціальноустойчивомъ и парціальнонеустойчивомъ состояніяхъ.

Изслѣдованіе системы $C_6H_4Cl_2$ и C_6H_4ClJ показало, что при однихъ и тѣхъ же физическихъ условіяхъ и при одной и той же концентраціи можно имѣть растворъ въ видѣ твердой и жидкой фазы, причемъ парціальныя упругости пара компонентовъ попарно соединены неравенствами обратныхъ знаковъ. Одна изъ этихъ фазъ является устойчивѣе, чѣмъ другая, которая съ теченіемъ времени сама собою или легко при зараженіи переходитъ въ первую. Замѣчательно то, что болѣе устойчивая фаза можетъ имѣть общую упругость пара меньше или больше, чѣмъ неустойчивая. Такимъ образомъ общая упругость пара не можетъ служить критеріемъ устойчивости системы. Такія состоянія фазъ изъ двухъ компонентовъ предлагаемъ назвать парціальноустойчивыми и парціальнонеустойчивыми. Теоретически опредѣлены условія перегонки парціальнонеустойчивой фазы въ парціальноустойчивую не зависимо отъ того, будетъ ли общая упругость пара больше или меньше для послѣдней, чѣмъ для парціальнонеустойчивой.

Развиваемыя здѣсь представленія, повидимому, могутъ быть перенесены и на системы изъ трехъ компонентовъ и вообще на случаи, когда изъ одной фазы въ нѣсколько компонентовъ образуется новая, тоже состоящая не менѣе, какъ изъ двухъ компонентовъ.

41) Л. А. Чугаевъ, А. А. Глѣбко и Г. В. Пигулевскій. Аномальная вращательная дисперсія у соединеній съ однимъ асимметрическимъ углеродомъ.

Была изслѣдована вращательная дисперсія ксантогеновыхъ эфировъ, отвѣчающихъ двумъ дѣятельнымъ спиртамъ $CH_3-CH(OH)-C_2H_5$ и $CH_3-CH(OH)-C_6H_{13}$. Оба спирта получались изъ соотвѣтствующихъ рацематовъ по способу фталевыхъ эфировъ Пиккарда и Кеніона. Для метилэтилкарбинола были получены метиловый и этиловый эфиры $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>CHOCSSR$ $(R = CH_3,\ C_2H_5)$.

Дисперсіонная кривая въ обоихъ случаяхъ проходитъ черезъ maximum въ красно-оранжевой части спектра ($\lambda = 635\ \mu\mu$ для $R = CH_3$ и $\lambda = 615\ \mu\mu$ для $R = C_2H_5$), и анамалія т. обр. несомнѣнна (Г. В. Пигулевскій). Для метилгексилкарбинола былъ

полученъ метиловый эфиръ $\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_{13} \end{matrix}\!\!>\!CHOCSSCH_3$. Въ этомъ случаѣ въ предѣлахъ видимаго спектра кривая не обнаруживаетъ maximum'a, но крайне крутой подъемъ ея $\left(\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C} = 10,1\right)$ ясно указываетъ на аномалію.

Изъ сказаннаго слѣдуетъ заключить, что аномальная дисперсія, открытая однимъ изъ насъ у ксантогеновыхъ эфировъ, не можетъ быть объяснена присутствіемъ нѣсколькихъ асимметрическихъ атомовъ въ молекулѣ и должна быть разсматриваема, какъ результатъ явленія Коттона.

Л. А. Чугаевъ. О координаціонномъ числѣ.

По А. Вернеру координаціонное число центральнаго атома, вообще говоря, не находится въ какой-либо непосредственной связи съ валентностью даннаго элемента. Между тѣмъ фактически такая зависимость иногда наблюдается. Такъ, для 4-валентной Pt коорд. число $= 6$, а для 2 валентной оно $= 4$. Изслѣдованія, сдѣланныя въ нашей лабораторіи, устраняютъ это кажущееся противорѣчіе.

На самомъ дѣлѣ удалось получить соединенія, въ которыхъ платина двухвалентна, а между тѣмъ координаціонное число ея $= 6$. Таковъ рядъ соединеній $(Pt2CH_3CN \,.\, 4NH_3]X_2$ и повидимому также рядъ двуядерныхъ комплексовъ $[4CH_3NC.Pt.(N_2H_3)_2.Pt4CH_3NC]X_2$. (См. слѣд. сообщенія).

Повидимому, съ валентностью центральнаго атома связана только степень устойчивости соединеній высшаго типа, отвѣчающаго координаціонному числу 6, а не принципіальная возможность ихъ существованія. Степень же устойчивости комплексовъ даннаго типа находится кромѣ того въ тѣснѣйшей зависимости отъ природы атомовъ и молекулъ, связанныхъ съ центральнымъ атомомъ.

Л. А. Чугаевъ. О теоріи Вернера.

Опытъ показываетъ (Клеве, Іоргенсенъ) что отщепленіе двухъ частицъ А изъ комплексовъ общей формулы $[Pt \,.\, 4A)X_2$ (гдѣ $A =$ амміаку, амину и т. п.) происходитъ обычно въ положеніи trans, а потому изъ соединеній смѣшаннаго типа $[Pt \,.\, 2A \,.\, 2a]$, обладающихъ конфигураціей cis, при расщепленіи получается смѣшанное соединеніе $[PtA \,.\, a \,.\, X_2)$.

Такое теченіе реакціи являлось бы мало понятнымъ съ точки зрѣнія теоріи Вернера, если бы составляло безусловно общее правило.

Рядъ фактовъ, добытыхъ въ лабораторіи докладчика, показываетъ однако, что правило это далеко не является общимъ, а вмѣстѣ съ тѣмъ падаетъ и возможныя на этой почвѣ возраженія противъ теоріи Вернера. Опытъ показываетъ, что продукты присоединенія ацетонитрила, гидразина и амидосульфоновой кислоты къ соли Пейроне даютъ ее же обратно при дѣйствіи соляной кислоты. Слѣдовательно расщепленіе происходитъ здѣсь въ направленіи cis, а не trans.

Изъ совокупности имѣющихся данныхъ можно заключить, что конфигурація и составъ образующагося продукта опредѣляется совокупнымъ дѣйствіемъ двухъ факторовъ: тенденціей къ отщепленію въ направленіи, trans и относительной прочностью связи подлежащей отщепленію молекулы—съ центральнымъ атомомъ платины.

44) Л. А. Чугаевъ и В. В. Лебединскій. О платиновыхъ соединеніяхъ ацетонитрила,

К. Гофманъ показалъ въ 1907 г., что ацетонитрилъ реагируетъ съ K_2PtCl_4, образуя комплексное соединеніе $PtCl_2 . 2CH_3CN$, которое въ свою очередь способно присоединять NH_3.

Однако полученный т. обр. продуктъ не былъ ближе изученъ. Авторы показали: 1) что продуктъ этотъ, удобнѣе всего получаемый дѣйствіемъ на $PtCl_2 . 2CH_3CN$ жидкаго (безводнаго) NH_3, отвѣчаетъ составу $[Pt . 2CH_3CN . 4NH_3]Cl_2$ и можетъ быть характеризованъ черезъ хлороплатонитъ $[Pt . 2CH_3CN . 4NH_3]PtCl_4$ и пикратъ; 2) что слѣдовательно соединеніе $[Pt . 2CH_3CN . 4NH_3]Cl_2$ представляетъ первый примѣръ комплекса, происходящаго отъ двухвалентной платины и отвѣчающаго въ то же время координаціонному числу 6; 3) что при расщепленіи соляной кислотой вышеупомянутый хлоридъ даетъ соль Пейронэ; 4) что соединеніе Гофмана $(PtCl_2 . 2CH_3CN]$, которому, согласно предыдущему, должно приписать конфигурацію cis, при нагрѣваніи изомеризуется и что продукту этой изомеризаціи принадлежитъ конфигурація trans, ибо въ результатѣ присодиненія къ нему амміака съ послѣдующимъ расщепленіемъ соляной кислотой, образуется хлоридъ II основанія Рейзе.

45) Л. А. Чугаевъ и М. С. Сканави-Григорьева. О новомъ рядѣ комплексныхъ соединеній платины.

Если растворъ хлороплатинита калія обработать избыткомъ метилкарбиламина и затѣмъ къ полученной (слабо-окрашенной) жидкости, содержащей [1]) соединеніе $[Pt4CH_3NC]Cl_2$, прибавить гидразингидрата, то происходитъ сильное разогрѣваніе, и жидкость окрашивается въ интенсивный оранжево-красный цвѣтъ. По охлажденіи, изъ раствора выдѣляются въ большомъ количествѣ игольчатыя оранжево-красные кристаллы, умѣренно растворимые въ водѣ. Анализъ этого вещества, опредѣленіе его молекулярнаго вѣса и электропроводности, а также его химическія превращенія привели насъ къ заключенію, что ему, по всей вѣроятности, слѣдуетъ приписать такое строеніе:

$$\left[\begin{array}{ccccc} & CH_3NC & & CH_3NC & \\ CH_3NC\diagdown & \vdots & NH - NH_2 \diagdown & \vdots & \diagup CH_3NC \\ & >Pt< & & >Pt< & \\ CH_3NC\diagup & \vdots & NH_2 - NH \diagup & \vdots & \diagdown CH_3NC \\ & CH_3NC & & CH_3NC & \end{array}\right] Cl_2 . 8H_2O.$$

Вода легко теряется въ экссикаторѣ, а также при нагрѣваніи, причемъ цвѣтъ соли переходитъ въ сине-фіолетовый. Полученъ рядъ другихъ солей, отвѣчающихъ тому же комплексному основанію. Особенно характерна соль хлорной кислоты, окрашенная въ яркій малиново-красный цвѣтъ.

46) Л. А. Чугаевъ и В. Г. Хлопинъ. Дѣйствіе окислителей на комплексныя соединенія двухвалентной платины.

Въ качествѣ окислителей были избраны перекись водорода и озонъ. Въ обоихъ случаяхъ двухвалентная платина переходитъ въ четырехвалентную. Въ частности, дѣйствіе перекиси водорода сопровождается, какъ правило, присоединеніемъ къ атому платины двухъ гидроксильныхъ группъ.

Такъ изомерныя соли Пейроне и II осн. Рейзе $[Pt2NH_3Cl_2]$ переходятъ въ изомерныя же тѣла общей формулы $[Pt2NH_3(OH)_2]$; $[PtCl_4](NH_4)_2$ даетъ $[PtCl_4(OH_2)](NH_4)_2$. Что касается до солей I осн. Рейзе, то еще Клеве показалъ, что при дѣйствіи на нихъ H_2O_2 получаютъ соли $[Pt4NH_3(OH)_2]X_2$.

Дѣйствіе озона — сложнѣе. Такъ изъ хлорида Пейроне происходитъ частичное отщепленіе амміака, окисляющагося въ HNO_3. Наиболѣе интересные результаты получены при дѣйствіи

[1]) Л. А. Чугаевъ и П. Я. Теару. Ber., **47**, 568.

на хлоридъ Пейроне озона въ присутствіи амміака и углекислаго аммонія. При этомъ образуется нерастворимый продуктъ, отъ HCl съ выдѣленіемъ углекислаго газа переходящій въ хлоридъ комплекснаго основанія, содержащаго 5 молекулъ NH_3 на 1 атомъ Pt и слѣдовательно являющійся первымъ представителемъ совершенно новаго типа соединеній платины. Строеніе хлорида такое: $[Pt5NH_3OH]Cl_3 . H_2O$.

47) Л. А. Чугаевъ и Г. Л. Пшеницынъ. О молекулярныхъ перегруппировкахъ у комплексныхъ соединеній.

1. Соединенія $[Ag2NH_3]PtCl_4$ и $(AgNH_3)_2PtCl_4$ подъ вліяніемъ нагрѣванія подвергаются превращенію, сопровождаемому переходомъ NH_3 отъ серебра къ платинѣ. При этомъ образуются, смотря по условіямъ реакціи, хлориды Пейроне, I и II основанія Рейзе и соль Магнуса. Аналогичные процессы происходятъ съ соотвѣтствующими соединеніями этиламина, а также съ комплексомъ $[Zn4NH_3]PtCl_4$.

2. Соль Магнуса при высокой температурѣ частью изомеризуется въ хлоридъ 2-го основанія Рейзе.

3. При обработкѣ соли Клеве $[Pt3NH_3Cl]Cl$ 1 мол. $AgNO_2$ былъ полученъ вмѣсто ожидавшагося соединенія $[Pt3NH_3Cl]NO_2$ болѣе устойчивый продуктъ ея изомеризаціи $[PtNO_2.3NH_3]Cl$.

48) Н. А. Шлезингеръ, О мнимой неустойчивости высокомолекулярныхъ имино-кислотъ.

Вопреки утвержденію Г. Л. Стадникова о неустойчивости высокомолекулярныхъ иминокислотъ, получена симм. дифенилимино-діуксусная кислота $C_6H_5CH(CO_2H)NHCH(CO_2H)C_6H_5$, оказавшаяся вполнѣ устойчивой. Причина неудачи опытовъ Г. Л. Стадникова получить высокомолекулярныя иминокислоты лежитъ единственно въ неудачномъ выборѣ имъ условій для омыленія нитриловъ.

49) Н. А. Шлезингеръ. О гептаметилен-бис-иминокислотахъ.

Получены названныя кислоты и ихъ мѣдныя соли. Получены и вполнѣ прочны внутреннекомплексныя мѣдныя соли пентаметилен-бис-иминокислотъ, заключающія 14-членныя кольца.

Заявлены были сообщенія:

50) Н. С. Курнаковъ и Н. Н. Бекетовъ. Внутреннее треніе системы: хлорное олово—пропіоноэтиловый эфиръ.

Въ согласіи съ данными, полученными ранѣе [1]) для раство-

---

[1]) Н. Курнаковъ и С. Перельмутеръ. Ж. Р. Х. О., **47**, 492 (*1915*).

ровъ хлорнаго олова въ эфирахъ одноосновныхъ кислотъ, для названной системы изотермы вязкости (25°—70°) жидкихъ смѣсей представляютъ непрерывныя кривыя съ ясно выраженными максимумами $\eta_{25} = 0,2140$ и $\mu_{70} = 0,02247$ при 35% мол. $SnCl_4$, которые занимаютъ промежуточное положеніе между соотвѣтствующими значеніями для кислоты уксусной (33,3% мол. $SnCl_4$) и норм. масляной (34,5—36% мол. $SnCl_4$. Отклоненіе отъ раціональнаго отношенія молекулъ хлорное олово: эфиръ = 1 : 2 (33,3% мол. $SnCl_4$) указываетъ на незначительную диссоціацію въ жидкости соединенія $SnCl_4.2C_2H_5.COOC_2H_5$; послѣднее и выдѣляется въ дѣйствительности въ видѣ кристалловъ съ т. пл. 45,2° при охлажденіи жидкаго раствора. Послѣ надлежащаго отдѣленія отъ подмѣси жидкаго вещества, анализъ твердой фазы далъ число (25,5% Sn), очень близко отвѣчающее формулѣ $SnCl_4.2C_2H_5.COOC_2H_5$(Sn—25,52%). Изслѣдованіе системы хлорное олово—пропіоновоэтиловый эфиръ указываетъ наглядно на существованіе тѣсной связи между химической природой жидкаго раствора и находящейся съ нимъ въ равновѣсіи твердой фазы.

51) Н. И. Никитинъ. О теплотѣ горѣнія древесныхъ углей.

Докладчикомъ сдѣланы опредѣленія теплообразовательной способности древесныхъ углей разнаго состава и способа полученія. Результаты опредѣленій укладываются въ простую эмпирическую формулу, посредствомъ которой можно обратно, исходя изъ элементарнаго состава, опредѣлять теплоту горѣнія древесныхъ углей съ точностью не ниже 0,6%.

52) А. П. Лидовъ. Объ окисленіи угля воздухомъ при низкихъ температурахъ въ присутствіи желѣза и другихъ металловъ.

Изслѣдуя вліяніе различныхъ металловъ, нанесенныхъ на поверхность угля (древеснаго или приготовленнаго изъ ваты, сульфитъ-целлулозы и т. п.) на теченіе окислительной реакціи, протекающей въ воздухѣ, очищенномъ отъ углекислоты, при 80° — 120° C, наблюдается рѣзкое различіе въ томъ смыслѣ, что при употребленіи катализаторомъ свинца, вѣсъ газа, растворимаго въ ѣдкихъ щелочахъ и дающаго осадокъ въ растворѣ ѣдкаго барита, опредѣляется всегда значительно ниже вѣса углекислоты и приближается къ вѣсу оксана, а нанося на поверхность угля другіе металлы, напримѣръ: никкель или желѣзо, болѣе низкій вѣсъ газа наблюдается только въ началѣ; въ концѣ же опыта онъ обыкновенно даже выше вѣса углекислоты. Вмѣстѣ съ тѣмъ въ этомъ случаѣ скорость теченія окислительной реакціи непрерывно умень-

шается; возможно, что это обусловливается образованіемъ этими металлами высшихъ ступеней окисленія, дѣйствующихъ уже иначе. По крайней мѣрѣ, при работѣ съ углями, на поверхность котораго нанесены окиси никкеля и желѣза не происходитъ, или только въ незначительномъ количествѣ, образованіе нерастворимой баріевой соли, но самый растворъ съ теченіемъ времени усредняется; этотъ растворъ при кипяченіи обезцвѣчиваетъ хамелеонъ и выдѣляетъ при кипяченіи же нерастворимую баріевую соль и газъ, такъ что можно думать, что окислы обусловливаютъ образованіе пероксана, а можетъ быть также и полимера оксана.

53) П. П. фонъ-Веймарнъ, В. Я. Аносовъ, Н. И. Морозовъ. Способы приготовленія и свойства растворимыхъ въ водѣ сухихъ, твердыхъ препаратовъ дисперсоиднаго серебра, употребляемыхъ въ медицинѣ.

Въ сентябрѣ 1914 г. мы взяли на себя задачу приготовленія упомянутыхъ въ заглавіи препаратовъ серебра; для рѣшенія этой задачи надо было выработать и испытать соотвѣтственные методы, на что потребовалось около полугода времени; теперь (апрѣль 1915 г.) наша задача доведена до вполнѣ удовлетворительнаго рѣшенія. Небольшая таблица — см. стр. 781 — (конечно въ нее вошла лишь незначительная часть нашихъ данныхъ) даетъ нѣкоторое представленіе о нашихъ препаратахъ. Ag получалось возстановленіемъ цитрата серебра желѣзнымъ купоросомъ. Препараты будутъ переданы для медицинскихъ испытаній. Подробнѣе въ статьѣ.

54) П. П. фонъ-Веймарнъ, Н. И. Морозовъ, В. Я. Аносовъ. Обратимый и необратимый дисперсоидный паразитизмъ.

Изслѣдованіе условій образованія обратимо-растворимыхъ сухихъ твердыхъ препаратовъ серебра привело насъ къ слѣдующимъ выводамъ:

1. Дисперсоидный паразитизмъ обратимъ въ предѣлахъ обычныхъ температуръ (20° — 25°) только тогда, когда вещество его обусловливающее растворимо при этихъ температурахъ. Примѣры: Ag + гумми; Ag + декстринъ.

2. Дисперсоидный паразитизмъ необратимъ въ предѣлахъ обычныхъ температуръ (20° — 25°), если вещество его обусловливающее не растворимо при этихъ температурахъ. Примѣры: Ag + агаръ; Ag + желатина.

Обозначеніе препарата:	A	Б	В	6 bis, 11% декстрина.	7 bis 5% декстрина.	11 около 20% гумми.	12 около 15% гумми.	Препаратъ фирмы Гейденъ, Дрезденъ.
Способъ введенія стабилизатора:	Свободная адсорбція декстрина при реакціи осажденія серебра.			Осадокъ дисперсоиднаго серебра растворялся въ водномъ растворѣ декстрина или гумми; полученный растворъ испорялся до суха.				Вѣроятно по методу С. Paal'я.
Содержаніе въ твердомъ сухомъ препаратѣ серебра:	90,26% 90,61%	92,89% 92,79%	89,98% 90,98%	78,87% 78,76%	84,81% 85,11%	69,17%	75,24%	71,44% 71,39%
Цвѣтъ твердаго препарата въ сухомъ состояніи:	Темно-бронзовый съ металлич. блескомъ.	Темно-бронзовый съ меньшимъ блескомъ чѣмъ А.	Свѣтло-бронзовый съ металлич. блескомъ.	Различныхъ оттѣнковъ темно-зеленаго цвѣта съ сильнымъ металлич. блескомъ.				Синеватый съ металлич. блескомъ.
Растворимость сухого твердаго препарата въ водѣ:	Растворяется, но не вполнѣ.			Растворяется вполнѣ хорошо и чѣмъ больше декстрина или гумми, тѣмъ лучше.				Растворяется вполнѣ хорошо.
Цвѣтъ раствора въ отраженномъ свѣтѣ:	Мутно-зеленый.	Мутно-желтый.	Мутно-зеленовато-желтый.	Мутно-коричневатый различной густоты.				
Цвѣтъ раствора въ проходящемъ свѣтѣ:	Слабые растворы окрашены въ различныя оттѣнки желтаго и оранжеваго цвѣтовъ; болѣе крѣпкіе имѣютъ густую коричневато-красную окраску.							
Произошла ли общая коагуляція раствора въ теченіе 6 мѣсячнаго храненія?	Не произошла [1]).							

[1]) Незначительное образованіе осадка наблюдается при 6 (шести) мѣсячномъ храненіи и для препарата Гейдена и для нашихъ препаратовъ.

Поэтому желатина и агаръ являются стабилизаторами только для жидкихъ препаратовъ дисперсоиднаго серебра, высушенные же препараты уже при 20 — 25° въ водѣ не растворяются.

Нами разработанъ очень быстрый (требуется всего около 1 часу времени) способъ полученія жидкихъ высокодисперсныхъ растворовъ серебра; концентрація въ 15% и болѣе процентовъ легко достижима. Способъ этотъ кратко изложить нельзя и онъ будетъ описанъ въ статьѣ.

55) П. П. фонъ-Веймарнъ. Замѣтка о самопроизвольной кристаллизаціи глицерина.

Насколько трудно удалить изъ органическихъ жидкостей послѣдніе слѣды воды и насколько эти „слѣды", измѣняютъ свойства органическаго растворителя съ полной рельефностью выяснялось изъ моихъ работъ надъ устойчивостью дисперсоидныхъ растворовъ [1]) въ бензолѣ.

Точно также эти „слѣды" воды, какъ показалъ опытъ, измѣняютъ весьма существенно кристаллизаціонную способность глицерина.

Глицеринъ, послѣ двойной перегонки, сушился около 6-ти мѣсяцевъ въ эксикаторѣ надъ H_2SO_4; послѣ такой сушки глицеринъ закристаллизовался самопроизвольно (температура комнаты 20 — 21°) въ сплошную массу крупныхъ кристалловъ. Насколько эти кристаллы гигроскопичны можно судить напр. по тому факту, что снятіе крышки съ эксикатора уже вызываетъ черезъ короткое время образованіе на поверхности кристаллической массы глицерина жидкаго слоя.

Для ускоренія сушки глицерина (вязкость!) можно рекомендовать эксикаторы съ электрическимъ подогрѣваніемъ и перемѣшиваніемъ, эти эксикаторы существуютъ въ продажѣ.

56) Н. И. Морозовъ. Физико-химическія свойства высококонцентрированныхъ дисперсоидныхъ растворовъ благородныхъ металловъ. (Предварительное сообщеніе).

I. Вязкость. Уже Кери-Ли было извѣстно, что дисперсоидное серебро можетъ растворяться въ водѣ очень обильно, давая растворы, концентрація которыхъ измѣряется десятками процентовъ. Несмотря на возможность получать концентрированные растворы дисперсоидныхъ металловъ, они изучены очень мало (напр., Холодный, Вудстра).

---

[1]) См. А. Янекъ. Краткій учебникъ дисперсоидологіи, стр. 227 и слѣд. *1915.* К. Л. Риккеръ. Петроградъ.

Я задался цѣлью подробно изучить концентрированные растворы благородныхъ металловъ (Ag, Au, Pt) и въ настоящемъ предварительномъ сообщеніи хочу отмѣтить уже установленный мною интересный фактъ значительной вязкости концентрированныхъ растворовъ дисперсоиднаго серебра. Такъ напр.: 17,7% растворъ серебра при 19,5° C. имѣетъ внутреннее треніе 1,1129, если для воды принять единицу. Внутреннее треніе уменьшается съ повышеніемъ температуры: такъ время истеченія для 17,7% дисперсоиднаго раствора серебра при 19,5° — 49,7 секундъ, а при 34,5° только 37 сек.

Изученіе дисперсоидныхъ растворовъ (вязкость, пониженіе точки замерзанія дисперсіонной среды и т. д.) при высокой концентраціи несомнѣнно позволитъ, вслѣдствіе возможности при высокой концентраціи учесть вліяніе неизбѣжныхъ загрязненій дисперсной фазы, установить количественныя соотношенія между степенью дисперсности, концентраціей дисперсной фазы и измѣненіями свойствъ дисперсіонной среды. Изслѣдованіе продолжается.

57) А. Н. Сахановъ и П. И. Гончаровъ. Объ электрохимическомъ потенціалѣ водорода.

Были изслѣдованы электродвижущія силы элемента, составленнаго изъ водороднаго и нормальнаго электродовъ (въ водн. раств.): H — кислота — KCl — HgCl — Hg.

Потенціалъ водороднаго электрода сильно падаетъ по мѣрѣ прибавленія къ раствору кислоты такихъ солей, какъ LiCl, $CaCl_2$, т. е. жадно соединяющихся съ водою. Эти явленія не могутъ быть объяснены возрастаніемъ диссоціаціи кислотъ подъ вліяніемъ прибавленныхъ солей, такъ какъ такое предположеніе приводитъ (на основаніи полученныхъ данныхъ) къ степенямъ диссоціаціи, значительно превышающимъ единицу.

Вмѣстѣ съ тѣмъ нѣтъ основаній считать, что въ изслѣдованныхъ растворахъ водородъ пассивируется. Поэтому слѣдуетъ признать, что въ присутствіи такихъ солей, какъ LiCl, $CaCl_2$ электролитическая упругость растворенія водорода понижается, т. е. водородъ дѣлается въ электрохимическомъ смыслѣ болѣе благороднымъ элементомъ (такъ, напр., въ концентрированномъ растворѣ LiCl или $CaCl_2$ потенціалъ H близокъ къ Cu). Вѣроятное объясненіе этого явленія заключается въ слѣдующемъ. Обычный потенціалъ водорода относится къ процессу: $H \rightarrow \overset{+}{H}(H_2O)_n$, т. е.

къ образованію ги- дратнаго іона. Подъ вліяніемъ водуотнимающихъ солей происходитъ образованіе іона Н съ меньшимъ количествомъ H_2O. Если допустить, что потенціалъ второго процесса меньше, чѣмъ перваго, нормальнаго, то описанныя явленія дѣлаются понятными. Это допущеніе находится въ согласіи съ теоріей Абегга и Бодлендера и одного изъ насъ относительно вліянія сольватаціи и комплексообразованія на электролитическую диссоціацію. Результаты изслѣдованія готовятся къ печати.

60) М. А. Ракузинъ. Сводъ данныхъ объ оптической дѣятельности бѣлковъ и пептонизирующихъ ферментовъ.

Наибольшее количество данныхъ объ оптической дѣятельности бѣлковыхъ веществъ собрано Робертсономъ въ его трудѣ „Die physikal. Chemie d. Proteine“. (Dresden, 1912).

Мною опредѣлены впервые данныя для свѣжаго, не препарированнаго куринаго бѣлка, пепсина и трипсина, при чемъ $[\alpha]_D$ для куринаго бѣлка около — 36°, для пепсина = + 64°, а трипсинъ инактивенъ. Эта послѣдняя работа производится совмѣстно съ г. Фліеромъ.

Въ трудъ Робертсона не вошли добытыя Панормовымъ, Вормсомъ и Максимовичемъ (1897—1909) данныя для цѣлаго ряда бѣлковъ животнаго происхожденія и ихъ дериватовъ. Полный сводъ данныхъ собственныхъ и другихъ изслѣдователей будетъ въ особой статьѣ.

61) М. А. Ракузинъ. Адсорбція, какъ методъ фракціонированія.

При адсорбціи параффиновыхъ нефтей глиноземомъ и т. п. поглощаются количественно только низшіе кристаллическіе параффины.

Сырой куриный бѣлокъ расщепляется глиноземомъ количественно на 2 бѣлка.

Пепсинъ и трипсинъ также адсорбируется глиноземомъ при настаиваніи.

Іодъ-крахмалъ при тѣхъ же условіяхъ обезцвѣчивается.

Всѣ эти и другія явленія даютъ основаніе разсматривать адсорбцію какъ методъ фракціонированія, при чемъ адсорбирующее вещество при поглощеніи отдаетъ преимущество кристаллическимъ веществамъ передъ коллоидами, а исключительно кристаллическія массы расщепляются на составныя части въ порядкѣ молекулярныхъ вѣсовъ. Подробности въ отчетахъ. Работа продолжается.

Дѣлопроизводитель доводитъ до свѣдѣнія членовъ Отдѣленія, что по постановленію Отдѣленія лица, желающія сдѣлать сообщеніе въ засѣданіи Отдѣленія, должны **до составленія повѣстки (т. е. не позже 9 час. вечера воскресенія, предшествующаго засѣданію)** *представить краткій рефератъ для напечатанія въ протоколахъ Отд.*

Лица, не представившія реферата къ означенному сроку, лишаются права дѣлать сообщеніе.

Рефератъ не долженъ превышать **20 строкъ** *или* **150—160 словъ.** *Рефераты большаго объема дѣлопроизводитель вынужденъ будетъ* **сокращать.**

Рефераты должны доставляться въ совершенно готовомъ для печати видѣ, согласно требованіямъ, установленнымъ Совѣтомъ Отдѣленія. Не удовлетворяющіе этимъ требованіямъ рефераты печататься **не будутъ.**

Заявленія о докладахъ, а равно рукописи рефератовъ слѣдуетъ направлять **въ Химическую Лабораторію Университета** *на имя дѣлопроизводителя или его помощника.*

Протоколы засѣданій Отдѣленія Химіи Императорскаго Общества Любителей Естествознанія, Антропологіи и Этнографіи.

Протоколъ 198-го засѣданія, происходившаго 11 марта 1915 г.

Предсѣдательствуетъ В. С. Гулевичъ.

Дѣлаются сообщенія:

1) Н. М. Кижнеръ. Дѣйствіе гидразина на непредѣльные ароматическіе кетоны.

2) Д. В. Алексѣевъ. Разложеніе ацетилена.

Въ члены отдѣленія единогласно избираются П. Ф. Рюмшинъ, и Н. П. Бріо.

Заслушавъ обращеніе комиссіи при Отдѣленіи Химіи Р. Ф. Х. О. для разработки вопроса о наиболѣе раціональной постановкѣ химическаго образованія въ Россіи, Отдѣленіе пришло къ заключенію, что наиболѣе цѣлесообразное разрѣшеніе столь важнаго вопроса могло быть вынесено путемъ всесторонняго освѣщенія его на спеціально для этой цѣли созванномъ съѣздѣ. Съ своей же стороны Отдѣленіе постановило обратиться къ своимъ сочленамъ съ предложеніемъ доставить въ Отдѣленіе свои соображенія по вышеозначенному вопросу, обсужденію которыхъ посвятить особые засѣданіе.

Протоколъ 199-го засѣданія, происходившаго 29-го апрѣля 1915 г.

Предсѣдательствуетъ В. С. Гулевичъ.

Предсѣдатель сообщаетъ о телеграммѣ, посланной отъ Отдѣленія съ выраженіемъ привѣтствія проф. Алексѣю Николаевичу Сабанину по случаю его юбилею.

Дѣлаются сообщенія:

1) Н. М. Кижнеръ. Дѣйствіе гидразина на непредѣльные ароматическіе кетоны.

2) Д. В. Алексѣевъ. Скорость реакцій и активныя молекулы.

Въ члены Отдѣленія предлагается Н. П. Песковъ Предлагаютъ Е. И. Шпитальскій и А. В. Степановъ.

Въ комиссію по присужденію преміи имени В. П. Мошнина Отдѣленіе избираетъ А. Е. Чичибабина, Н. М. Кижнера, С. С. Наметкина и Г. К. Деккера. Предсѣдателемъ Комиссіи состоитъ предсѣдатель Отдѣленія.

Въ комиссію по устройству засѣданія, посвященнаго вопросу о реформѣ химическаго образованія въ Россіи Отдѣленіе избираетъ:

В. С. Гулевича, А. Е. Чичибабина, Н. М. Кижнера, Г. К. Деккера, А. Н. Реформатскаго, А. М. Беркенгейма и А. В. Степанова.

Секретарь Отдѣленія Химіи *А. Степановъ.*

ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ.

О тепловомъ эффектѣ растворенія и объ упругости насыщеннаго пара надъ растворами.

М. Левальта-Езерскаго.

Въ предшествующей статьѣ я указалъ на параллелизмъ между явленіями тепловыми и явленіями сжатія при раствореніи (и разбавленіи); этотъ параллелизмъ я выразилъ въ такой формѣ: положительному температурному измѣненію коффиціента сжатія при раствореніи отвѣчаетъ выдѣленіе тепла, отрицательному — поглощеніе; это положеніе оправдалось для всѣхъ случаевъ, подвергнутыхъ вычислительной обработкѣ, при условіи, что растворенное вещество не участвуетъ въ образованіи паровъ надъ растворомъ. Теперь я постараюсь показать, въ какомъ видѣ представляется мнѣ внутренній смыслъ этого параллелизма.

Въ началѣ своихъ разсужденій я долженъ обратиться къ идеямъ Шиллера, въ частности къ его работѣ: „Объ изотермическомъ измѣненіи упругости насыщенныхъ паровъ, вызываемомъ внѣшнимъ давленіемъ" [1]). Въ этой работѣ Шиллеръ показалъ, что всякая сила, дѣйствующая на поверхность раздѣла между жидкостью и паромъ, должна вліять на упругость пара такимъ образомъ, что, смотря по направленію этой силы (всегда, нужно сказать, нормальной къ поверхности раздѣла) или часть жидкости перейдетъ въ парообразное состояніе, увеличивъ такимъ образомъ упругость насыщенныхъ паровъ при той же температурѣ, или же часть паровъ перейдетъ въ жидкость, и упругость оставшихся паровъ понизится. Шиллеръ показалъ приложимость такихъ воззрѣній на нѣсколь-

[1]) Wied. Ann., **53**, 396.

кихъ случаяхъ [1]): увеличеніе давленія воздуха, примѣшаннаго къ парамъ жидкости, вызывало увеличеніе упругости ея насыщенныхъ паровъ; происходило какъ-бы выдавливаніе паровъ изъ жидкости постороннею силою давленія воздуха. Наиболѣе интересны, мнѣ кажется, опыты Вилляра, на которые указываетъ въ своей книгѣ о гетерогенныхъ равновѣсіяхъ Бакгейсъ-Розебумъ (II, стр. 99).

Шиллеръ примѣнилъ свои идеи къ случаю нахожденія пара надъ тою только жидкостью, изъ которой онъ образовался; здѣсь же область примѣненія этихъ разсужденій будетъ расширена и на растворы съ одною только оговоркою, какъ это видно будетъ изъ дальнѣйшаго, что надъ этимъ растворомъ — паръ одного только растворителя. Измѣненій въ разсужденіяхъ отъ этой замѣны никакихъ не происходитъ.

Представимъ цилиндръ съ двумя свободно движущимися въ немъ поршнями; между этими поршнями находится растворъ, а надъ нимъ насыщенные при данной температурѣ пары, образовавшіеся только изъ растворителя. Чтобы удержать эти поршни въ равновѣсіи, къ нимъ должно быть приложено внѣшнее давленіе, равное и по направленію обратное давленію паровъ надъ растворомъ. Сдвиганіемъ поршней можно произвести конденсацію паровъ и разбавленіе раствора. Представимъ, что это разбавленіе происходитъ такимъ путемъ: сначала происходитъ только механическое распредѣленіе молекулъ растворителя въ растворѣ, не сопровождающееся измѣненіемъ объема системы. Процессъ происходитъ здѣсь, какъ и вездѣ дальше, изотермически. Затѣмъ получаютъ жизнь внутреннія силы системы, которыя и вызываютъ сжатіе (или расширеніе) раствора. Разсмотримъ, измѣнится ли и какъ измѣнится послѣ сжатія раствора то состояніе равновѣсія, въ которомъ находились оба поршня и которое соотвѣтствовало упругости насыщенныхъ паровъ надъ нашимъ идеальнымъ растворомъ; если состояніе это измѣнится, то чѣмъ компенсируется при установленіи новаго состоянія равновѣсія появленіе внутреннихъ силъ, вызвавшихъ сжатіе раствора. Обращаю вниманіе на то, что начальнымъ пунктомъ разсужденій является образованіе идеальнаго раствора, т. е. раствора, образовавшагося безъ измѣненія объема системы, и то состояніе, въ которомъ находятся этотъ растворъ и его насыщенные пары.

Возьмемъ сначала случай, когда разбавленіе раствора сопро-

---

[1]) Wied. Ann., **60**, 755.

вождается сжатіемъ, случай, наиболѣе часто встрѣчающійся. Шиллеръ говоритъ о внѣшней силѣ, дѣйствующей на поверхность раздѣла между жидкостью и паромъ; здѣсь же рѣчь идетъ о внутреннихъ силахъ, вызывающихъ сжатіе раствора. Я полагаю, что замѣна внѣшнихъ силъ внутренними не вводитъ никакой ошибки въ разсужденія. Дѣйствительно, эти силы очень легко представить направленными нормально къ поверхности раздѣла и дѣйствующими по направленію внутрь раствора. Замѣнимъ мысленно эти внутреннія силы, какой бы природы онѣ не представлялись намъ, силами чисто механическими; мы можемъ представить, что результатъ дѣйствія тѣхъ и другихъ силъ будетъ въ обоихъ случаяхъ совершенно одинаковъ. Можно, напр., дѣйствіе этихъ внутреннихъ силъ замѣнить внѣшнимъ давленіемъ газа на поверхность раздѣла; это давленіе газа можетъ удержать систему въ ея состояніи сжатія и въ томъ случаѣ, если бы внутреннія силы, вызывающія сжатіе, прекратили свое дѣйствіе. Такимъ образомъ, внѣшняя сила давленія будетъ и по своей величинѣ, и по направленію равна равнодѣйствующей внутреннихъ силъ, проявляющихся при разбавленіи, и далѣе мы съ полнымъ основаніемъ можемъ придерживаться схемы разсужденій, данной Шиллеромъ.

Мы предположили, что первоначально разбавленіе произошло безъ измѣненія объема системы; это измѣненіе произошло затѣмъ отъ дѣйствія внутреннихъ силъ; что эти силы можно замѣнить внѣшней силой, — пусть величина этой силы будетъ равна q. Теперь изслѣдуемъ, не измѣнитъ ли это давленіе q создавшагося уже равновѣсія системы. Къ обоимъ поршнямъ приложимъ дополнительныя силы X_1 и X_2, дѣйствующія въ томъ же самомъ направленіи, т. е. внутрь раствора. Если бы дѣйствіемъ силы q равновѣсіе не нарушалось, X_1 и X_2 пришлось бы взять равными нулю; и, наоборотъ, если X_1 и X_2 не равны нулю, первоначальное равновѣсіе нарушено. Условіемъ, необходимымъ для того, чтобы силы q, X_1 и X_2 находились въ равновѣсіи, является требованіе, чтобы при всѣхъ возможныхъ перемѣщеніяхъ точекъ приложенія этихъ силъ внѣшняя работа ихъ была бы или равна нулю, или отрицательна. Съ термодинамической точки зрѣнія это можно, я полагаю, пояснить еще такимъ образомъ: если бы при передвиженіяхъ точекъ приложенія нашихъ равновѣсныхъ силъ мы получали работу, то мы были бы въ состояніи осуществить perpetuum mobile 2-го рода. Обозначимъ эти возможныя перемѣ-

щенія точекъ приложенія силъ q, X_1 и X_2 черезъ δx, δx_1, δx_2. Условіе равновѣсія тогда выразится такъ:

$$X_1 \delta x_1 + X_2 \delta x_2 + q \delta x \leqq 0 \quad (1).$$

Перемѣщенія δx, δx_1 и δx_2 связаны между собою условіемъ, что количество (вѣсъ) вновь образовавшагося пара равно количеству исчезнувшаго жидкаго растворителя. Обозначимъ черезъ s удѣльной объемъ насыщеннаго пара и черезъ σ удѣльный объемъ раствора послѣ разбавленія. Пусть составъ такого раствора выражается черезъ a гр. раствореннаго вещества въ 100 гр. раствора. Тогда 1 гр. воды будетъ приходится на $\frac{100}{100-a}$ гр. раствора; объемъ, занимаемый однимъ граммомъ воды, будетъ выражаться не σ, а $\frac{100}{100-a}\sigma$; дальше коэффиціентъ $\frac{100}{100-a}$ мы будемъ для краткости обозначать черезъ k. Итакъ,

$$\frac{\delta x + \delta x_1}{k\sigma} = \frac{\delta x - \delta x_2}{s}$$

или

$$(s - k\sigma)\delta x + s\delta x_1 + k\sigma\delta x_2 = 0 \quad (2).$$

Умножимъ почленно уравненіе (2) на произвольный множитель λ и полученное уравненіе прибавимъ къ уравненію (1). Это уравненіе мы возьмемъ только въ видѣ равенства, оставивъ совсѣмъ знакъ $<$ по такимъ соображеніямъ. Вѣдь у насъ передвиженіе поршней и поверхности раздѣла производится при неизмѣнно сохраняющемся равновѣсіи; работѣ силъ, дѣйствующихъ въ одномъ направленіи, всегда противостоитъ равная по величинѣ работа силъ въ противоположномъ направленіи; возможныя сверхъ этого механическаго равновѣсія потери на работу внутри системы и представляютъ возможный отрицательный членъ въ выраженіи работы, взятомъ въ общемъ видѣ ($\leqq$); но этотъ членъ для нашихъ разсужденій является безразличнымъ.

Послѣ сложенія получимъ:

$$[q + \lambda(s - k\sigma)]\delta x + (X_1 + \lambda s)\delta x_1 + (X_2 + \lambda k\sigma)\delta x_2 = 0.$$

Въ силу произвольности измѣненій δx, δx_1 и δx_2 коэффиціенты при нихъ можемъ приравнять нулю; тогда

$$q + \lambda(s - k\sigma) = 0\,;\; X_1 + \lambda s = 0\,;\; X_2 + \lambda k\sigma = 0,$$

откуда

$$\lambda = -\frac{q}{s - k\sigma} \quad \text{и}$$

$$X_1 = q\frac{s}{s - k\sigma}\ ;\quad X_2 = q\frac{k\sigma}{s - k\sigma}\,.$$

Изъ этихъ послѣднихъ уравненій видно, что послѣ сжатія, которымъ сопровождается процессъ разбавленія раствора, упругость пара не остается тою, какъ если бы она соотвѣтствовала идеальному раствору, а станетъ больше на величину

$$X_2 = q\frac{k\sigma}{s - k\sigma}\,.$$

Если упругость насыщенныхъ паровъ надъ идеальнымъ растворомъ обозначимъ черезъ p_1, а упругость паровъ надъ полученнымъ реально существующимъ растворомъ черезъ p', тогда будемъ имѣть соотношеніе

$$p' = p_1 + q\frac{k\sigma}{s - k\sigma} \quad (3).$$

Когда разбавленіе раствора сопровождается не сжатіемъ, а расширеніемъ системы, мы можемъ повторить опять тѣ же разсужденія и притомъ уже болѣе непосредственно.

О величинѣ силы, проявляющейся при расширеніи раствора, мы могли бы составить представленіе, если бы къ поверхности раздѣла между жидкостью и паромъ приложили бы силу внѣшняго давленія, напр. давленія газа, способную воспрепятствовать раствору расширяться. Начнемъ свои разсужденія опять отъ состоянія равновѣсія между фазою газообразною и жидкою, представляющею идеальный растворъ. Появленіе внутреннихъ силъ можетъ измѣнить состояніе равновѣсія, и для компенсаціи намъ придется приложить къ поршнямъ дополнительныя силы X_1 и X_2, и силы эти должны имѣть направленіе внутрь системы. Въ общемъ выраженіи для внѣшней работы члены $X_1\delta x_1$ и $X_2\delta x_2$ должны быть взяты со знакомъ минусъ, такъ какъ направленіе силъ X_1 и X_2 противоположно направленію силы q. Итакъ, основное уравненіе должно имѣть такой видъ:

$$-X_1\delta x_1 - X_2\delta x_2 + q\delta x \leqq 0.$$

Если взять только знакъ $=$, какъ это дѣлали раньше, то очевидно будетъ, что данное уравненіе можно замѣнить другимъ уравненіемъ

$$X_1\delta x_1 + X_2\delta x_2 - q\delta x = 0,$$

и это уравненіе является тоже вполнѣ понятнымъ, если разсужденія вести въ полной связи съ разобраннымъ уже случаемъ внутреннія силы, дѣйствующія при разбавленіи, теперь имѣютъ противоположное направленіе по сравненію съ первымъ случаемъ:

Изъ этой формулы указаннымъ раньше способомъ получаемъ уравненіе:

$$(4)\ p' = p_1 - q\ \frac{k\sigma}{s - k\sigma},$$

гдѣ значенія буквъ тѣ же, что и раньше.

Прежде чѣмъ перейти къ дальнѣйшимъ слѣдствіямъ изъ приведенныхъ разсужденій и уравненій, естественнымъ является подвергнуть самыя уравненія эти какой нибудь повѣркѣ. Къ этому вопросу я сейчасъ и перехожу.

Для упругости пара надъ растворомъ, полученнымъ разбавленіемъ, при чемъ разбавленіе сопровождалось сжатіемъ, здѣсь была дана такая формула:

$$p' = p_1 + q\ \frac{k\sigma}{s - k\sigma} \quad \text{и}$$

$$p' = p_1 - q\ \frac{k\sigma}{s - k\sigma}$$

для того случая, когда разбавленіе сопровождается расширеніемъ системы. Напомню, что p' здѣсь упругость насыщеннаго пара надъ растворомъ, полученнымъ послѣ разбавленія, p_1 — упругость паровъ надъ тѣмъ идеальнымъ растворомъ, о которомъ уже много разъ упоминалось. Очевидно, что эту упругость p_1 не трудно вычислить, такъ какъ она получается аддитивно изъ упругостей паровъ разбавляемаго раствора и чистаго растворителя. Здѣсь не нужно только упускать изъ виду чисто алгебраическихъ соотношеній, управляющихъ количествами смѣшиваемыхъ при разбавленіи раствора и растворителя. Пусть будетъ въ 100 гр. разбавленнаго раствора a гр. раствореннаго вещества; на долю растворителя приходится $100 - a$ гр. Разбавимъ растворъ до содержанія b гр. въ 100 гр. раствора, вычисляемъ количество воды x, которое нужно прибавить къ 100 гр. первоначальнаго раствора, чтобы получить растворъ требуемой концентраціи въ b%. На b гр. раствореннаго вещества приходится $100 - b$ гр. воды; для полученія раствора съ такимъ же % содержаніемъ, но въ такомъ количествѣ, чтобы въ растворѣ содержалось прежнее a гр. вещества, воды пришлось бы взять

$$\frac{(100-b)a}{b} \text{ гр.}$$

Слѣдовательно, чтобы отъ $a^0/_0$ раствора перейти къ $b^0/_0$, нужно воды прибавить

$$x = \frac{(100-b)a}{b} - (100-a) = \frac{100(a-b)}{b} \text{ гр. (5).}$$

Возьмемъ для a какое-нибудь первоначальное значеніе, напр. 50 гр., отъ котораго будемъ разбавлять растворъ до содержанія b, при чемъ это b будемъ измѣнять послѣдовательно отъ a до 0; очевидно, x будетъ измѣняться отъ нуля до безконечности. Если на оси абсциссъ будемъ откладывать содержаніе растворенная вещества въ 100 гр. раствора, а за ординаты брать соотвѣтствующія значенія x, то получится кривая такого вида, какъ на фиг. 1.

фиг. 1.

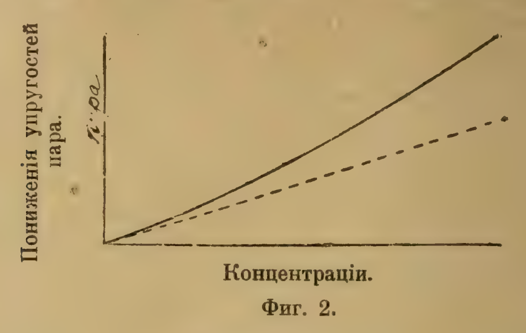
Упругости паровъ надъ растворомъ и надъ чистымъ растворителемъ должны давать упругость паровъ надъ нашимъ идеальнымъ растворомъ аддитивно, т. е. изотермическое измѣненіе упругости паровъ надъ этимъ растворомъ въ зависимости отъ измѣненія его концентраціи, изображенное графически, должно сохранить характеръ кривой фиг. 1, только діапазонъ ея будетъ иной, такъ какъ всѣ значенія ординатъ будутъ заключаться между значеніями упругостей паровъ для чистаго растворителя и упругостью паровъ для исходнаго — разбавляемаго — раствора. Аналитическое выраженіе дли упругостей паровъ идеальнаго раствора такое:

$$p_1 = \frac{100p + xP}{100 + x} \quad (6),$$

гдѣ p — упругость пара надъ разбавляемымъ растворомъ, а P — надъ чистымъ растворителемъ.

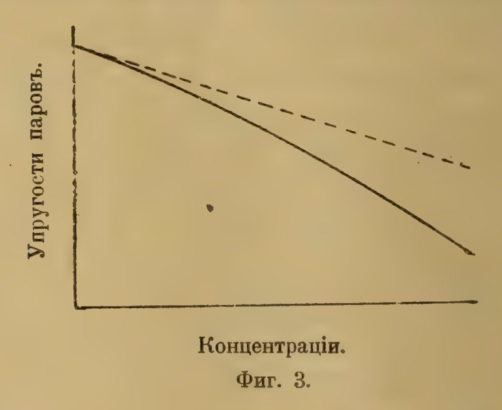
Объ измѣненіи упругости насыщенныхъ паровъ надъ растворами съ измѣненіемъ ихъ концентраціи извѣстно, что оно не происходитъ прямолинейно. Такъ называемыя пониженія упругостей паровъ или обгоняютъ измѣненія концентраціи или же отстаютъ отъ этихъ измѣненій; эти двѣ категоріи явленій мы

будемъ изображать графически, при чемъ будемъ говорить о схемѣ I и схемѣ II. Итакъ, схема I: пониженіе упругости паровъ



Фиг. 2.

съ возрастаніемъ концентраціи происходитъ быстрѣе, чѣмъ это было, если бы эти пониженія происходили пропорціонально кон-



Фиг. 3.

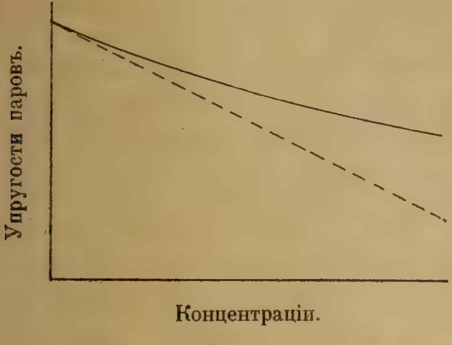
центраціи. Для такихъ растворовъ пониженія упругостей паровъ будутъ выражаться кривою фиг. 2, а измѣненіе самихъ упру-

Фиг. 4.

гостей паровъ надъ растворомъ въ зависимости отъ его концентраціи должно быть представлено кривою фиг. 3. Это случай — наиболѣе часто встрѣчающійся.

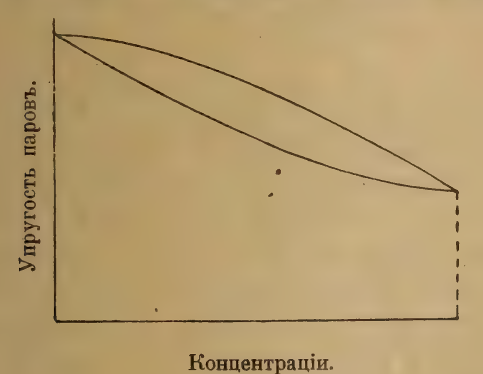
Схема II: для пониженія упругостей паровъ кривая, какъ на фиг. 4, а для самихъ упругостей, такъ на фиг. 5.

На основаніи указанныхъ раньше формулъ (3) и (4) для упругостей паровъ надъ растворами можно высказать два слѣдующихъ положенія:



Фиг. 5.

1) Если зависимость между упругостью паровъ надъ растворомъ и концентраціею этого раствора слѣдуетъ I схемѣ, разбавленіе сопровождется сжатіемъ. Необходимость этого положенія видна непосредственно изъ фиг. 6, гдѣ верхняя кривая даетъ значенія упругостей паровъ



Фиг. 6.

для реальныхъ растворовъ различныхъ концентрацій, нижняя же — упругости паровъ для идеальныхъ растворовъ тѣхъ же концентрацій; видъ верхней кривой опредѣляется заданнымъ условіемъ (I схема), а нижней — самымъ характеромъ разбавленія: видъ этой кривой всецѣло опредѣляется двумя предѣльными зна-

ченіями ординатъ. Упругости паровъ надъ реальными растворами больше, чѣмъ надъ тѣми идеальными растворами, которые получаются разбавленіемъ исходнаго раствора, такъ что при разбавленіи не происходитъ измѣненія объема; формула же,

$$(3)\ p' = p_1 + q \frac{k\sigma}{s - k\sigma},$$

которой удовлетворяютъ всѣ такіе случаи, выведена изъ предположенія, что при разбавленіи происходитъ сжатіе. Обратное заключеніе, что всякій разъ, когда при разбавленіи раствора мы будемъ наблюдать сжатіе, измѣненіе упругостей паровъ съ измѣненіемъ концентраціи раствора будетъ слѣдовать I схемѣ, очевидно, совсѣмъ не обязательно. Можно представить надъ нижнею кривою фиг. 6 другую, тоже вогнутую кривую, и все-таки ординаты этой кривой будутъ больше ординатъ нижней кривой для соотвѣтственныхъ точекъ на оси абсциссъ; такимъ образомъ уравненіе (3) будетъ справедливо, а упругости паровъ будутъ слѣдовать II схемѣ.

2) Всегда, когда разбавленіе раствора сопровождается расширеніемъ, измѣненіе упругостей паровъ надъ нимъ въ зависимости отъ измѣненія концентраціи слѣдуетъ II схемѣ. Дѣйствительно, изъ формулы

$$(4)\ p' = p_1 - q \frac{k\sigma}{s - k\sigma}$$

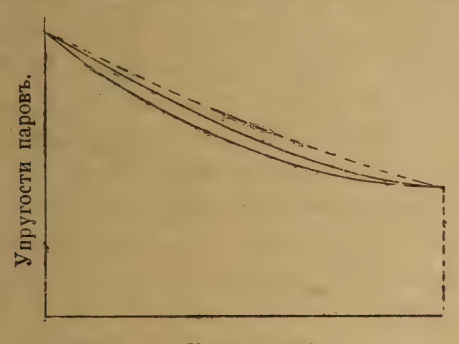
слѣдуетъ, что для идеальныхъ растворовъ упругости паровъ больше, чѣмъ для реальныхъ; для первыхъ же онѣ выражаются вогнутою кривою; слѣдовательно, для реальныхъ растворовъ онѣ должны выражаться непремѣнно тоже вогнутою кривою, лежащею ниже первой кривой. Обратное утвержденіе, что всякій разъ, когда пониженіе упругостей паровъ надъ растворами слѣдуетъ II схемѣ, разбавленіе сопровождается расширеніемъ, можетъ и не оправдаться, такъ какъ легко можно представить надъ нашей вогнутой кривой для упругостей паровъ надъ идеальными растворами другую, тоже вогнутую, кривую, ординаты которой будутъ больше ординатъ для первой кривой.

Эти два положенія позволяютъ во многихъ случаяхъ по характеру одного ряда явленій предсказать характеръ явленій другого ряда.

Для повѣрки формулъ (3) и (4) я воспользовался уже имѣющимися у меня матеріалами относительно измѣненія объема ра-

творовъ при разбавленіи ихъ, — матеріалы эти напечатаны въ предшествующей моей статьѣ въ Ж. Р. Х. О. Для упругостей паровъ я пользовался цифровыми данными Дитеричи [1]), (дальше сокращенно обозначаю Д.), Смитса [2]) (С.), Эмдена [3]) (Э.), а когда для нѣкоторыхъ растворовъ не могъ найти данныхъ у этихъ авторовъ, я обращался къ работамъ Таммана [4]) (Т.), при чемъ старался брать тѣ его наблюденія, которыя относятся къ температурамъ не особенно высокимъ.

На всѣхъ вычисленныхъ мною примѣрахъ какъ первое, такъ и второе положеніе оправдались безъ всякаго исключенія. Дѣйствительно, упругости паровъ надъ растворами KCl (Э.), NaCl (Э. и Д.) NaJ (Т., t между 39° и 40°), LiCl (Д.), $NaNO_3$ (Э. и С.),



Концентраціи.

Фиг. 7.

KNO_3 (Э. и С.), $MgCl_2$ (Т., t около 37°), K_2CO_3 (Т., t = 15°,45), сахара (Д. и С.) слѣдуютъ I схемѣ; вычисленія же надъ измѣненіями объемовъ при ихъ разбавленіи показали, что во всѣхъ этихъ случаяхъ, какъ и слѣдовало ожидать, происходитъ сжатіе. Понятно, что во всѣхъ этихъ случаяхъ формула (3) всегда оказывалась подходящею. Интересно, что нашелся одинъ случай, который подтверждаетъ необходимость оговорки, сдѣланной къ положенію первому: это растворы KBr. Разбавленіе 30% раствора до содержанія 10% KBr сопровождается сжатіемъ, между тѣмъ какъ упругости паровъ слѣдуетъ II схемѣ. (Вычисленія произведены по даннымъ наблюденій Д.). Здѣсь вполнѣ точно также

[1]) Physik.-Chem. Tabellen, 3 Aufl., 151.
[2]) Ibid., 151.
[3]) Wied. Ann., **31**, 145.
[4]) Physik.-Chem. Tabellen, 156 и дал.

оправдались ожиданія, что упругость паровъ будетъ удовлетворять формулѣ

$$p' = p_1 + q \frac{k\sigma}{s - k\sigma};$$

при разбавленіи 27,31% раствора до содержанія 10,63% KBr: $p' = 4{,}476$ мм., $p_1 = 4{,}445$ мм.

Расширеніе при разбавленіи раньше вычисленіями было обнаружено только для растворовъ NH_4NO_3 и Na_2CO_4, а затѣмъ дополнительными вычисленіями для растворовъ K_2SO_4. Здѣсь я долженъ указать на такой фактъ: для связи между измѣненіемъ объема при раствореніи и измѣненіемъ объема при разбавленіи совсѣмъ не извѣстно математическаго выраженія, — болѣе того, даже какого-нибудь общаго правила, которое позволяло бы по характеру растворенія судить о разбавленіи и наоборотъ, хотя это, по моему, предметъ и очень важный, и очень интересный. Не останавливаюсь на примѣрахъ, иллюстрирующихъ эту мысль,— такихъ примѣровъ можно было бы привести не мало. Упругости паровъ, т. е. ихъ цифровыя величины, если онѣ извѣстны для растворовъ разныхъ концентрацій, позволяютъ эти рѣдкіе случаи расширенія растворовъ при разбавленіи ограничить растворами, для упругостей паровъ которыхъ годится схема II; такимъ образомъ, число случаевъ, которые нужно подвергнуть вычисленію значительно сокращается; такимъ образомъ, напр., было найдено, что при разбавленіи растворовъ K_2SO_4 происходитъ расширеніе.

Для растворовъ NH_4NO_3 я не нашелъ необходимыхъ для вычисленій данныхъ; къ тому же нужно замѣтить, что еще Фиттихъ, указалъ, что при испареніи растворовъ аммонійныхъ солей эти соли распадаются; т. обр., въ этомъ случаѣ не выполняется условіе, по которому насыщенный паръ надъ растворомъ долженъ состоять только изъ паровъ растворителя.

Для растворовъ Na_2CO_3 по Шиффу [1]) разбавленіе отъ 14% до 11% сопровождается сжатіемъ, по Бремеру [2]) разбавленіе 10% раствора до содержанія 3% Na_2CO_3 — расширеніемъ. Для упругостей паровъ — данныя Тамманна [3]), разбавленіе отъ 25,73% до 21,71% при 23°: упругости паровъ слѣдуютъ I схемѣ и удовлетворяютъ формулѣ (3). Болѣе полныя наблюденія произведены

---

[1]) Chem. Kal. I, 247.

[2]) Zeit. phys. Chem., **3**, 423.

[3]) Physik.-Chem., Tab., 159.

…аманномъ при 100° [1]). Въ предѣлахъ отъ 9,58% и до 29,78% …пругости паровъ надъ растворами слѣдуютъ I схемѣ. На стр. 88 …казанной работы даны двѣ интерполяціонныя формулы, которыя …казываютъ, что упругости паровъ надъ слабыми растворами …a_2CO_3 слѣдуютъ II схемѣ.

Для K_2SO_4 при разбавленіи отъ 9% до 3% — расширеніе [2]). …ри 15° въ этомъ случаѣ $k = -0{,}00165$. Упругости паровъ …по Э.) слѣдуютъ II схемѣ и количественно удовлетворяютъ …равненію

$$p' = p_1 - q\,\frac{k\sigma}{s - k\sigma}\,.$$

…ычислено по Э.:

для $t = 18°{,}82$, $p' = 15{,}97$ мм., $p_1 = 16{,}013$ мм.
„ $t = 24°{,}63$, $p' = 22{,}77$ „ $p_1 = 22{,}83$ „
„ $t = 39°{,}19$, $p' = 51{,}86$ „ $p_1 = 92{,}00$ „

Процессъ разбавленія раствора сопровождается выдѣленіемъ …ли поглощеніемъ тепла. Для выраженія теплового эффекта раз…авленія воспользуемся формулой Кирхгоффа:

$$\frac{dQ(x)}{dx} = -\,RT^2\,\frac{d\ln\frac{p}{p'}}{dt}\,.$$

Здѣсь производная $\frac{dQ(x)}{dx}$ обозначаетъ тотъ тепловой эффектъ, …оторый наблюдается при прибавленія одной молекулы раство…ителя къ большому количеству раствора, въ которомъ на одну …ол. раствореннаго вещества приходится x мол. растворителя. …оставимъ вмѣсто p' равныя ему величины: въ случаѣ сжатія …аствора при разбавленіи $p_1 + q\,\frac{k\sigma}{s - k\sigma}$ и $p_1 - q\,\frac{k\sigma}{s - k\sigma}$ въ случаѣ …асширенія. Въ первомъ случаѣ будемъ имѣть

$$\frac{dQ(x)}{dx} = -\,RT^2\,\frac{d\ln\left(\dfrac{p}{p_1 + q\,\dfrac{k\sigma}{s - k\sigma}}\right)}{dt}\,,$$

…то переписываемъ такъ:

---

[1]) Die Dampftensionen der Lösungen, Записки Импер. Акад. Наукъ (7), **35**, № 9.

[2]) Менделѣевъ. Растворы, стр. 475 (по Герляху).

$$\frac{dQ(x)}{dx} = -RT^2 \frac{d\ \ln\left[\frac{p}{p_1}\left(1 - q\frac{k\sigma}{s-k\sigma}\right)\right]}{dt} \quad (7).$$

Для случая, когда при разбавленіи происходитъ расширеніе будемъ имѣть формулу

$$\frac{dQ(x)}{dx} = -RT^2 \frac{d\ln\frac{p}{\left(p_1 - q\frac{k\sigma}{s-k\sigma}\right)}}{dt}$$

или

$$\frac{dQ(x)}{dx} = -RT^2 \frac{d\ \ln\left[\frac{p}{p_1}\left(1 + q\frac{k\sigma}{s-k\sigma}\right)\right]}{dt} \quad (8).$$

Пусть на 1 частицу растворепнаго вещества приходится x_1 частицъ растворителя и пусть $x_1 > x$.

Формулы (7) и (8) будутъ имѣть тотъ же видъ, но нѣкоторыя буквы въ отличіе отъ прежнихъ значеній отмѣтимъ значками, напр.:

$$\frac{dQ(x_1)}{dx_1} = -RT^2 \frac{d\ \ln\left[\frac{p}{p_1'}\left(1 - q'\frac{k'\sigma'}{s'-k'\sigma'}\right)\right]}{dt} \quad (7')$$

Какъ я уже сказалъ, выраженіе $\frac{dQ(x)}{dx_1}$ даетъ величину теплового эффекта разбавленія для того случая, когда къ раствору, содержащему 1 частицу раствореннаго вещества на x_1 частицъ растворителя, прибавляется еще одна частица растворителя. Очевидно, что разность двухъ приведенныхъ выраженій (7) и (7′) даетъ вполнѣ опредѣленное указаніе на знакъ теплового эффекта **р а с т в о р е н і я**. Напишемъ эти разности; для случая, когда наблюдается сжатіе раствора:

$$\frac{dQ(x)}{dx} - \frac{dQ(x_1)}{dx_1} = -RT^2 \left\{\frac{d\ln\left[\frac{p}{p_1'}\left(1 - q\frac{k\sigma}{s-k\sigma}\right)\right]}{dt} - \right.$$

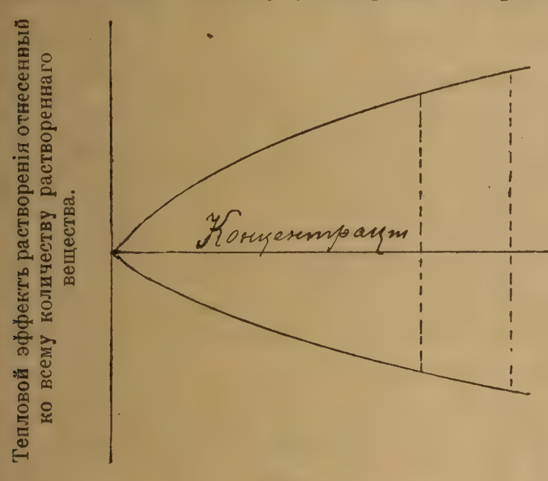
$$\left. - \frac{d\ \ln\left[\frac{p}{p_1'}\left(1 - q'\frac{k'\sigma'}{s-k'\sigma'}\right)\right]}{dt}\right\} \quad (9)$$

и для случая, когда происходитъ расширеніе:

$$\frac{dQ(x)}{dx} - \frac{dQ(x_1)}{dx_1} = -RT^2 \left\{ \frac{d \ln \left[\frac{p}{p_1} \left(1 + q \frac{k\sigma}{s - k\sigma}\right)\right]}{dt} - \right.$$

$$\left. - \frac{d \ln \left[\frac{p}{p_1'} \left(1 + q' \frac{k'\sigma'}{s' - k'\sigma'}\right)\right]}{dt} \right\} \quad (10).$$

Дѣйствительно, абсолютная величина $\frac{dQ(x)}{dx}$ больше абсолютной величины $\frac{dQ(x_1)}{dx_1}$. При взглядѣ на фиг. 8 можно замѣтить, что также абсолютная величина теплового эффекта растворенія больше для болѣе концентрированнаго раствора. Разность этихъ двухъ теплотъ даетъ теплоту растворенія въ растворѣ, но такъ



Фиг. 8.

какъ мы имѣемъ дѣло только съ монотомными функціями, то и для растворенія въ частномъ растворителѣ будемъ имѣть тотъ же знакъ. Если разбавленіе происходитъ съ выдѣленіемъ тепла (термодинамически обознач. —), разность этихъ двухъ производныхъ тоже будетъ минусъ, а этотъ случай соотвѣтствуетъ выдѣленію тепла при раствореніи. Если раствореніе происходитъ съ поглощеніемъ тепла (+), эта разность тоже должна имѣть знакъ плюсъ, такъ какъ опять абсолютная величина уменьшаемаго больше, чѣмъ для вычитаемаго.

Формулами (9) и (10) дается опредѣленное указаніе на связь между тепловымъ эффектомъ растворенія (его знакомъ) и температурнымъ измѣненіемъ коэффиціента сжатія, и въ этомъ смыслѣ

онѣ могутъ дать общую теоретическую основу для вычисленій, результаты которыхъ были приведены мною въ предыдущей статьѣ. Но этихъ вычисленій недостаточно; за недостаткомъ времени я не могу произвести теперь же вычисленія, необходимыя для повѣрки уравненій (9) и (10). Имѣя, однако, въ виду, что уравненія (3) и (4) подтверждаются вычисленіями, а уравненія (9) и (10) представляютъ изъ себя видоизмѣненныя уравненія Кирхгоффа, при чемъ видоизмѣненіе это выражается введеніемъ указанныхъ уравненій (3) и (4), я рѣшаюсь дать здѣсь краткій анализъ уравненій (9) и (10).

Чтобы сдѣлать заключеніе относительно знака теплового эффекта растворенія (лѣвая часть уравненій), нужно отвѣтить на вопросъ, какъ измѣняются въ зависимости отъ температуръ тѣ отдѣльные множители, которые слѣдуютъ за знакомъ дифференціала натуральнаго логариѳма. Начнемъ съ $\frac{p}{p_1}$, т. е. съ отношенія упругости паровъ чистаго растворителя къ упругости паровъ идеальнаго раствора. Здѣсь я долженъ обратиться къ работѣ Эмдена [1]). Изъ своихъ наблюденій надъ растворами солей Эмденъ пришелъ къ заключенію, что „законъ Бабо для растворовъ солей, изслѣдованныхъ имъ въ интервалѣ температуръ 20°—95°, справедливъ въ предѣлахъ ошибокъ наблюденій“. Эмденомъ были изслѣдованы растворы разныхъ концентрацій. Если относительно реальныхъ растворовъ, независимо отъ ихъ концентрацій, Эмденъ пришелъ къ такому заключенію, что отношеніе $\frac{p}{p_1}$ не зависитъ отъ температуры, то тѣмъ болѣе это должно быть справедливо для идеальныхъ растворовъ; поэтому, дальше я не буду говорить объ этомъ множителѣ $\frac{p}{p_1}$. q и q' — величины внутреннихъ силъ, вызывающихъ сжатіе раствора, измѣняются съ температурой. Въ первомъ приближеніи предположимъ, что величина этихъ силъ пропорціональна вызываемому ими сжатію. Можно дать строгое выраженіе для соотношенія между этими силами и вызываемымъ ими сжатіемъ, но вслѣдствіе недостатка у меня опытныхъ данныхъ, которыя позволили бы математическое выраженіе заполнить реальнымъ физическимъ содержаніемъ, я сейчасъ этого предмета не касаюсь. Съ возрастаніемъ температуры q и q' всегда убываютъ, какъ показываютъ мои прежнія вычисленія, но только въ нѣкоторыхъ случаяхъ быстрѣе убываютъ q, въ другихъ q'.

[1]) Wied. Ann., **31**, 145.

Относительно измѣненія величинъ σ и σ', т. е. удѣльныхъ объемовъ растворовъ, указанія можно найти въ работѣ Менделѣева: „Изслѣдованіе водныхъ растворовъ по удѣльному вѣсу“; на стр. 70 дана діаграмма для измѣненія коэффиціента теплового расширенія растворовъ NaCl съ измѣненіемъ температуры и процентнаго содержанія. Такая же картина наблюдалась для растворовъ и другихъ солей. Изъ этой діаграммы слѣдуетъ, что для температуръ не особенно высокихъ объемъ растворовъ болѣе богатыхъ солью съ возрастаніемъ температуры возрастаетъ быстрѣе, чѣмъ для слабыхъ растворовъ. Величина k отъ температуры не зависитъ.

Относительно измѣненія величинъ $s - k\sigma$ и $s' - k'\sigma'$ можно сказать, что безъ особеннаго ущерба для дѣла, но съ выигрышемъ въ простотѣ можно ихъ замѣнить чрезъ s и s'; но эти величины, согласно результатамъ изслѣдованія Эмдена, очевидно, измѣняются съ температурою одинаково быстро. Эмденъ показалъ, что упругость паровъ надъ растворами различныхъ концентрацій выражается одной и той же функціей температуры [1]); но удѣльный объемъ насыщ. пара есть величина, обратно пропоріональная упругости этихъ паровъ, а потому представляетъ одинаковую функцію температуры для растворовъ различныхъ концентрацій. На этомъ основаніи знаменатели $s - k\sigma$ и $s' - k'\sigma'$ опять не раз-

[1]) L. c., стр. 179, 180. Эмденъ указываетъ, что упругость насыщенныхъ паровъ надъ растворомъ произвольной концентраціи можетъ быть выражена формулой Магнуса $p = a' . 10^{\frac{bt}{c+t}}$ (a' въ отличіе отъ a въ формулѣ для упругостей паровъ воды). Очевидно, что будетъ годна и всякая другая формула: Біо, Бертрана, Дюпре-Герца и т. д. Интересно сопоставить съ этимъ изслѣдованія А. В. Сперанскаго надъ упругостью паровъ надъ растворами, насыщенными при разныхъ температурахъ, т. е., растворами различныхъ концентрацій. А. В. Сперанскій показалъ, что упругость этихъ паровъ слѣдуетъ формулѣ Бертрана; нѣсколько позже А. Ѳ. Войташевскій примѣнилъ это положеніе и къ другимъ формуламъ для упругости паровъ. Получается такая картина: по Эмдену имѣемъ цѣлый рядъ подобныхъ кривыхъ для упругостей паровъ различныхъ растворовъ, при чемъ каждый разъ концентрація раствора остается постоянной, упругость паровъ мѣняется только отъ t; этотъ пучекъ кривыхъ пересѣкается только одною кривою того же самаго вида, какъ и каждая отдѣльная линія пучка; но здѣсь упругости паровъ относятся не только къ различнымъ температурамъ, но и различнымъ — все возрастающимъ — концентраціямъ. Картина, вызывающая на размышленія.

сматриваются мною. Итакъ, въ итогѣ приходится разсмотрѣть температурное измѣненіе произведеній $q\sigma$ и $q'\sigma'$.

Было уже указано, что σ возрастаетъ быстрѣе, чѣмъ σ'. 1) Если q убываетъ медленнѣе, чѣмъ q', тогда величина $1 - q\frac{k\sigma}{s - k\sigma}$ убываетъ быстрѣе или разрастаетъ медленнѣе, чѣмъ $1 - q'\frac{k'\sigma'}{s - k'\sigma'}$. Разность, заключенная въ фигурныя скобки [1]), меньше нуля, общій знакъ правой и лѣвой части уравненія будетъ плюсъ, т. е. теплота поглощается. 2) Если q убываетъ быстрѣе, чѣмъ q', тогда рѣшеніе вопроса зависитъ отъ относительной скорости возрастанія σ и убыванія q, — также σ' и q'. Если убываніе q въ зависимости отъ температуры происходитъ быстрѣе, чѣмъ возрастаніе σ, — при условіи, что то же самое имѣется и для q' и σ', то при нашемъ первоначальномъ условіи величина $1 - q\frac{k\sigma}{s - k\sigma}$ возрастаетъ съ температурой быстрѣе, чѣмъ $1 - q'\frac{k'\sigma'}{s' - k'\sigma'}$. Теплота при раствореніи въ этомъ случаѣ выдѣляется. Если же убываніе q происходитъ медленнѣе, чѣмъ возрастаніе σ, — то же и для q' и σ', тогда мы имѣемъ убываніе обѣихъ величинъ: и $1 - q\frac{k\sigma}{s - k\sigma}$, и $1 - q'\frac{k'\sigma'}{s' - k'\sigma'}$; но для теплоты растворенія не будемъ имѣть всегда одинъ знакъ, а $+$ или $-$ въ зависимости отъ относительной скорости измѣненія величинъ $q\sigma$ и $q'\sigma'$. Подобныя разсужденія можно привести и относительно уравненія (10).

Въ заключеніе остается сказать, что ограниченіе для паровъ раствора, чтобы они состояли только изъ паровъ растворителя, только упрощаетъ вопросъ, гдѣ его можно поставить въ такомъ видѣ. Идеи Шиллера, я полагаю, могутъ быть примѣнены и къ жидкимъ парамъ, при чемъ оба компонента участвуютъ въ образованіи паровъ; но тогда разсужденія значительно усложняются.

Чрезвычайно интересными мнѣ кажутся наблюденія Мариньяка [2]), подтвержденныя на многочисленныхъ примѣрахъ Винкельманномъ [3]). Концентрированные растворы двухъ солей приблизительно одинаковой молекулярной концентраціи при смѣшеніи

---

[1]) Уравненіе (9).

[2]) Ann. d. Ch. u. Pharm., **155**.

[3]) Pogg. Ann., **29**.

даютъ замѣтный тепловой эффектъ, при чемъ въ однихъ случаяхъ происходитъ выдѣленіе тепла, въ другихъ — его поглощеніе. Явленіе это носитъ чрезвычайно запутанный характеръ, и нѣтъ никакой возможности указать заранѣе, въ какихъ случаяхъ будемъ имѣть выдѣленіе тепла и въ какихъ — его поглощеніе. Я надѣюсь, что примѣненіе идей Шиллера позволитъ внести свѣтъ въ область этихъ явленій.

О нѣкоторыхъ ближайшихъ слѣдствіяхъ приведенныхъ здѣсь разсужденій я надѣюсь сообщить въ слѣдующей статьѣ.

О физико-химической силѣ притяженія.

Л. Г. Гурвича.

Статья 2-ая.

I. Часть общая.

Въ предыдущей статьѣ [1]) я сообщилъ о нѣкоторыхъ случаяхъ адсорбціи, для которыхъ оказываются непримѣнимыми формулы Фрейндлиха и Шмидта-Арреніуса, но которые хорошо выражаются формулой $y = A + px^n$. Въ основу теоретическаго толкованія этой формулы я положилъ допущеніе, что адсорбція является результатомъ дѣйствія силы притяженія между адсорберомъ и адсорбируемымъ веществомъ съ одной стороны, между послѣднимъ и растворителемъ съ другой; силы, по своему характеру стоящей между чисто физической силой всеобщаго притяженія и чисто химической силой сродства.

Для ближайшаго изученія природы этой физико-химической силы явленія адсорбціи изъ растворовъ оказываются, однако, слишкомъ сложными, тѣмъ болѣе что наряду съ растворенным веществомъ всегда адсорбируется также и растворитель. Поэтому для дальнѣйшаго изслѣдованія этого вопроса я обратился къ болѣе простому явленію адсорбціи чистыхъ растворителей. Здѣсь прежде всего представилось возможнымъ опредѣлить (хотя-бы — какъ при всѣхъ тормохимическихъ опредѣленіяхъ — и не съ полной точностью) силу притяженія между разными адсорберами и жидкостями путемъ калориметрическихъ измѣреній.

Калориметръ, которымъ я пользовался, будетъ подробно опи-

---

[1]) Ж. Р. Х. О., **46**, *1914*, 401.

санъ въ экспериментальной части; въ нижеслѣдующей же таблицѣ собраны числа, полученныя для трехъ адсорберовъ: флоридовой земли или флоридина (о составѣ этой земли см. экспериментальную часть), костяного угля и глинозема, съ цѣлымъ рядомъ жидкостей; числа эти означаютъ теплоту въ малыхъ калоріяхъ, выдѣляемую на 1 гр. адсорбера при полномъ смачиваніи его соотвѣтствующей жидкостью.

ТАБЛИЦА 1.

	Флоридинъ.	Уголь.	Глиноземъ.
Амиленъ [1])	57,1	—	78,8
Вода	30,2	18,5	—
Циклогексанъ [1])	28,1	—	—
Ацетонъ	27,3	19,3	—
Пиненъ [1])	—	17,2	20,6
Метиловый спиртъ	21,8	17,6	27,6
Уксусный эфиръ	18,5	16,5	—
Этиловый спиртъ	17,2	16,5	24,5
Анилинъ	13,4	—	—
Амиловый спиртъ [1])	10,9	10,6	20,4
Эфиръ	10,5	—	—
Хлороформъ	8,4	14,0	15,7
Бензолъ	4,6	11,1	9,9
Четырехлор. углеродъ	4,6	8,4	9,9
Сѣроуглеродъ	4,2	13,9	9,4
Гексаметиленъ	4,2	9,3	—
Гексанъ [1])	3,9	8,9	7,2

Уже при бѣгломъ просмотрѣ этой таблицы бросается въ глаза, что больше всего теплоты со всѣми тремя адсорберами выдѣляется при поглощеніи соединеній съ двойными связями или-же содержащихъ въ себѣ кислородъ или азотъ, меньше всего — съ насыщенными углеводородами или такими соединеніями насыщеннаго типа, какъ сѣроуглеродъ и четыреххлористый углеродъ. Другими словами: тѣ вещества, которыя наиболѣе склонны къ чисто химическимъ реакціямъ присоединенія (будь то переходъ отъ двойной связи къ простой или отъ двухвалентнаго кислорода или трехвалентнаго азота къ четырехвалентному кислороду или пятивалентному азоту), — эти химически наиболѣе активныя органическія вещества обладаютъ также и наибольшею интенсивностью притяженія къ разнымъ адсорберамъ. Наиболѣе простымъ выводомъ изъ этого факта покажется, быть можетъ, предположеніе, что при адсорб-

[1]) Вещества эти были не въ химически-чистомъ видѣ, см. экспериментальную часть.

ціи мы имѣемъ дѣло съ образованіемъ своего рода молекулярныхъ, хотя-бы и мало стойкихъ соединеній; здѣсь какъ будто можетъ найти себѣ еще одно подтвержденіе теорія Вернера о дополнительныхъ валентностяхъ. Дальнѣйшіе опыты показали, однако, что это не такъ. Дѣйствительно, если-бы при адсорбціи мы имѣли дѣло съ образованіемъ какихъ-нибудь молекулярныхъ соединеній, то предѣльныя количества разныхъ веществъ, способныя поглощаться однимъ и тѣмъ же количествомъ какого-нибудь адсорбера, должны были-бы стоять другъ къ другу въ какихъ-нибудь стехіометрическихъ отношеніяхъ. Прямой опытъ далъ здѣсь, однако, совершенно иную картину. Для измѣренія предѣльнаго поглощенія адсорберами чистыхъ жидкостей удобнѣй всего прибѣгнуть, пользуясь закономъ о замѣстимости фазъ, къ поглощенію изъ насыщенныхъ паровъ. Эти опыты производились такъ, что въ эксикаторъ Гемпеля наливалась изслѣдуемая жидкость и вставлялся вѣсовой стаканчикъ съ адсорберомъ (подробнѣе объ этомъ въ экспериментальной части). Въ таблицахъ 2—5 собраны числа, полученныя для четырехъ адсорберовъ: флоридовой земли, инфузорной земли, кровяного угля и костяного угля. Первые столбцы каждой таблицы показываютъ количество вещества, поглощенное на 100 ч. адсорбера, вторые — тѣ-же количества, раздѣленныя на молекулярный вѣсъ данной жидкости. Какъ видно, числа тѣхъ и другихъ столбцовъ лежатъ въ очень широкихъ предѣлахъ, и ни о какой стехіометрической правильности здѣсь нѣтъ и рѣчи. Къ совсѣмъ иному результату мы приходимъ, дѣля поглощенное количество каждаго вещества на его удѣльный вѣсъ при температурѣ опыта; въ этомъ случаѣ, какъ показываютъ числа 3-ьихъ столбцовъ, мы получаемъ для каждаго адсорбера величины, почти постоянныя для самыхъ разнообразныхъ жидкостей. Другими словами: каждый адсорберъ способенъ поглощать опредѣленный объемъ самыхъ различныхъ жидкостей или, что тоже: частички даннаго адсорбера имѣютъ — при опредѣленной температурѣ — опредѣленную, постоянную сферу дѣйствія, не зависящую отъ природы поглощаемаго вещества [1]).

---

[1]) Такъ какъ адсорбція сопровождается чрезвычайно сильнымъ сжатіемъ адсорбируемаго вещества (Лагергреенъ оцѣниваетъ его въ нѣсколько тысячъ атмосферъ) и сжатіе это тѣмъ значительнѣй, чѣмъ больше теплоты выдѣляется при адсорбціи, то приведенныя мною числа, конечно, не вполнѣ точны; въ виду неизвѣстности степени сжатія въ каждомъ случаѣ, пришлось, однако, отвлечься отъ истекающихъ отсюда поправокъ, для нашей цѣли, впрочемъ, особаго значенія и не имѣющихъ.

ТАБЛИЦА 2.

Адсорбція паровъ флоридиномъ.

	p	$\frac{p}{M}$	$\frac{p}{s}$
Уксусн. эфиръ . .	58,5	0,665	63,6
Бензолъ.	53,6	0,687	61,0
CCl_4	100,1	0,650	62,5
Ацетонъ.	54,7	0,941	68,4
CH_3OH	53,0	1,66	67,9
$CHCl_3$	92,8	0,78	61,1
CS_2	78,9	1,04	62,1
H_2O	68,2	3,79	68,3

ТАБЛИЦА 3.

Адсорбція паровъ инфузорной землей.

C_6H_6	23,0	0,295	26,1
CS_5	37,4	0,492	28,8
H_2O	25,5	1,42	25,6

ТАБЛИЦА 4.

Адсорбція паровъ кровянымъ углемъ.

C_6H_6	93,0	1,19	105,7
$CHCl_3$	161,0	1,35	105,2
Уксусн. эфиръ . .	97,9	1,11	106,1

ТАБЛИЦА 5.

Адсорбція паровъ костянымъ углемъ.

Уксусн. эфиръ . .	30,9	0,351	33,5
$CHCl_3$.	50,0	0,420	32,7
C_6H_6	30,9	0,396	35,1
CS_2	47,5	0,625	36,6
H_2O	32,8	1,82	32,9

Такимъ образомъ, предположеніе объ образованіи при адсорбціи молекулярныхъ соединеній въ обычномъ смыслѣ, т. е. соединеній по опредѣленнымъ стехіометрическимъ отношеніямъ, отпадаетъ. Сопоставляя два найденные факта: различіе теплотъ поглощенія и постоянство поглощеннаго объема, мы должны заключить, что вокругъ каждой частички адсорбера образуется сфера изъ молекулъ адсорбированнаго вещества, сфера — при данномъ адсорберѣ одинаковой толщины для всѣхъ веществъ, но внутри которой молекулы разныхъ веществъ удерживаются съ очень различной силой, т. е. находятся въ разной степени сжатія.

Если-бы эта сила притяженія, поскольку она выражается въ теплотѣ поглощенія, была пропорціональна количеству поглощен-

наго вещества, то можно было-бы думать, что мы имѣемъ здѣсь дѣло съ однимъ изъ проявленій всеобщаго притяженія; однако, не только пропорціональности, но и вообще никакого отношенія между теплотой поглощенія и поглощеннымъ количествомъ вещества не обнаруживается. Съ другой стороны, какъ уже было указано, проявляется вполнѣ ясный параллелизмъ между теплотой адсорбціи разныхъ веществъ и ихъ способностью къ реакціямъ химическаго присоединенія.

Поэтому наиболѣе простымъ и вѣроятнымъ толкованіемъ указанныхъ здѣсь фактовъ представляется мнѣ допущеніе, что въ химической молекулѣ (даже такъ наз. насыщенной) еще имѣется нѣкоторый остатокъ энергіи, средней по своему характеру между химической и физической; отъ чисто химической эта „остаточная энергія" отличается тѣмъ, что дѣйствуетъ, не дѣлясь по валентностямъ, какъ нѣчто цѣльное, обусловливающее возможность притяженія и сцѣпленія съ другими молекулами безъ всякихъ стехіометрическихъ правильностей; съ другой стороны, отъ потенціальной энергіи чисто физическаго (всеобщаго) притяженія — специфичностью своего дѣйствія.

Просматривая ближе числа таблицы 1, мы замѣчаемъ, что теплоты поглощенія разныхъ жидкостей разными адсорберами не образуютъ вполнѣ параллельныхъ рядовъ; поэтому теплота адсорбціи, вообще говоря, не можетъ служить мѣрой остаточной энергіи. Но при просмотрѣ чиселъ, полученныхъ для классовъ родственныхъ между собой соединеній, мы находимъ одинаковую послѣдовательность для изученныхъ трехъ адсорберовъ, химически столь далекихъ другъ отъ друга.

Такъ, въ классѣ углеводородовъ мы видимъ возрастаніе теплоты адсорбціи отъ метановыхъ углеводородовъ и нафтеновъ къ ароматическимъ, а отъ этихъ къ ненасыщеннымъ съ двойной связью; и даже количественно отношеніе между теплотами поглощенія бензола и гексана для всѣхъ трехъ адсорберовъ довольно близки: 1,19 для флоридина, 1,37 для глинозема, 1,25 для угля; точно также хлороформъ со всѣми тремя адсорберами выдѣляетъ больше (въ 1,6 — 1,8 раза) теплоты, чѣмъ четыреххлористый углеродъ, ацетонъ больше, чѣмъ уксусный эфиръ; въ группѣ спиртовъ метиловый спиртъ со всѣми 3 адсорберами выдѣляетъ больше тепла, чѣмъ этиловый, этотъ больше, чѣмъ амиловый. Такимъ образомъ представляется очень вѣроятнымъ, что внутри отдѣльныхъ классовъ родственныхъ соединеній теплота адсорбціи можетъ

служитъ мѣрой, — хотя-бы только и приблизительной, — остаточной энергіи [1]).

Но образованія новаго понятія „остаточной" химической энергіи можетъ только въ томъ случаѣ имѣть общій интересъ, если удастся показать, что она проявляется не только въ процессѣ адсорбціи, но и въ другихъ, не стоящихъ въ прямой связи съ послѣдней. Мнѣ кажется, что это дѣйствительно такъ, хотя матеріалъ, которымъ я пока располагаю, и не богатъ.

Прежде всего я укажу еще разъ на параллелизмъ между остаточной энергіей, выражающейся въ теплотѣ адсорбціи, и способностью къ чисто химическимъ реакціямъ. Съ особой ясностью этотъ параллелизмъ проявляется въ классѣ углеводородовъ, при сравненіи парафиновъ и нафтеновъ съ ароматическими, а этихъ съ ненасыщенными.

Далѣе, напримѣръ, хлороформъ, со своимъ третичнымъ водородомъ химически болѣе активный, чѣмъ четырехлористый углеродъ, выдѣляетъ тепла со всѣми 3 адсорберами больше, чѣмъ послѣдній. Въ ряду спиртовъ мы находимъ параллелизмъ между теплотой адсорбціи и скоростью образованія сложныхъ эфировъ, изученной Меншуткинымъ [2]), а также теплотой образованія комплексныхъ соединеній съ магній-іодпропиломъ, изученной Челинцевымъ [3]), какъ то видно изъ слѣдующаго сопоставленія:

---

[1]) Можетъ показаться страннымъ, что количество теплоты, принимаемое здѣсь за мѣру остаточной энергіи, отнесено не къ единицѣ вѣса или къ граммъ-молекулѣ даннаго вещества, а къ единицѣ вѣса адсорбера. Это оправдывается слѣд. соображеніями. Во-первыхъ, при постановкѣ опытовъ, принятой въ моей работѣ, вполнѣ насытиться можетъ каждый разъ лишь энергія тѣхъ молекулъ адсорбируемаго вещества, которыя приходятъ въ ближайшее соприкосновеніе съ адсорберомъ, энергія-же остальныхъ молекулъ переходитъ въ теплоту лишь частично; не зная закона распредѣленія теплоты между молекулами разной степени удаленія отъ центра адсорбціи, мы вовсе не можемъ перечислить теплоту на единицу вѣса или на граммъ-молекулу адсорбированнаго вещества. Во-вторыхъ, какъ будетъ показано дальше, представляется очень вѣроятнымъ, что и во всѣхъ другихъ молекулярныхъ процессахъ дѣйствіе каждой молекулы не ограничивается ближайшими къ ней, а захватываетъ, какъ и при адсорбціи, довольно значительное число слоевъ молекулъ; т. е., мы во всѣхъ молекулярныхъ процессахъ имѣемъ дѣло не съ единичными молекулами, а со сферами, заключающими въ себѣ большое ихъ число; но въ такомъ случаѣ сравнительнымъ выраженіемъ энергіи такихъ сферъ и можетъ служить теплота, отнесенная къ единицѣ вѣса адсорбера.

[2]) An. chim. phys., *1880*, **20**, 229; тотъ же порядокъ въ ряду спиртовъ найденъ Меншуткинымъ и его учениками и для многихъ другихъ реакцій.

[3]) Ж. Р. Х. О., **45**, 844 *(1913)*.

ТАБЛИЦА 6.

	Теплота адсорбціи.	Начальная скорость этерификаціи съ уксусной кисл.	Теплота образованія комплексовъ.
CH_3OH	17,6 — 27,6	55,6	33,57
C_2H_5OH	16,5 24,5	46,8	29,63
$C_5H_{11}OH$.	10,0 — 20,4	18,95	18,74

Вліяніе остаточной энергіи на способность вещества къ химическимъ реакціямъ легко объяснить, исходя изъ извѣстной теоріи Кекулэ-Майкеля объ образованіи промежуточныхъ аддитивныхъ соединеній при всякой химической реакціи; съ моей точки зрѣнія эту теорію нужно лишь видоизмѣнить въ томъ смыслѣ, что нѣтъ надобности предполагать, что промежуточно образуется всегда какое-нибудь опредѣленное аддитивное соединеніе; мнѣ кажется цѣлесообразнымъ ограничиться болѣе общимъ допущеніемъ, что всякой химической реакціи должно предшествовать достаточное сближеніе реагирующихъ молекулъ, сближеніе, степень котораго и опредѣляется величиной остаточной химической энергіи этихъ молекулъ. Такое видоизмѣненіе теоріи Кекулэ-Майкеля дастъ, быть можетъ, ключъ и къ объясненію зависимости химическихъ реакцій отъ среды, въ которой онѣ протекаютъ; такъ, почти полный параллелизмъ наблюдается между остаточной энергіей растворителей и вліяніемъ ихъ на скорость изслѣдованной Меншуткинымъ [1]) реакціи образованія іодистаго тетраэтиламмонія изъ тріэтиламина и іодистаго этила:

ТАБЛИЦА 7.

	Теплота адсорбціи.	Константа Меншуткина.
Гексанъ	3,9 — 8,9	1
Бензолъ	4,6 — 11,1	38,2
Эфиръ.	10,5	4,2
Уксусный эфиръ	16,5 — 18,5	123,9
Этиловый спиртъ. . . .	16,5 — 24,5	203,3
Метиловый спиртъ	17,6 — 27,6	236,6
Ацетонъ	19,3 — 27,3	337,7

Мы видимъ, что чѣмъ сильнѣй остаточная энергія растворителя, т. е. чѣмъ сильнѣе притяженіе между его молекулами и молекулами реагирующихъ веществъ, или, другими словами, чѣмъ больше растворитель способствуетъ взаимному сближенію послѣднихъ, тѣмъ легче протекаетъ реакція. Такое объясненіе тѣмъ

---

1) Zeit. phys. Ch., **6**, 43.

болѣе вѣроятно, что находитъ себѣ аналогію въ извѣстномъ воздѣйствіи пористыхъ веществъ на многія химическія реакціи (напр. очень сильное ускореніе процесса сульфированія въ присутствіи инфузорной земли и т. п.)[1]).

Переходя къ физико-химическимъ процессамъ, я укажу прежде всего на интересное явленіе, сопровождающее адсорбцію жидкостей флоридиномъ. Всыпая флоридинъ одинъ разъ, напри-

---

[1]) Мнѣ кажется, что проводимый здѣсь взглядъ находитъ себѣ подтвержденіе также въ изслѣдованіи Е. В. Бирона надъ сжатіемъ при смѣшеніи жидкостей, образующихъ химическія соединенія (Ж. Р. Х. О., *1913*, стр. 2002). Биронъ приходитъ къ заключенію, что „рядомъ съ химическимъ должно всегда принимать во вниманіе и физикомеханическое (по моему толкованію — физикохимическое; Л. Г.) воздѣйствіе частицъ компонентовъ, такъ какъ оно можетъ быть не только велико, но можетъ даже перевѣшивать вліяніе химизма". Другими словами, изслѣдованія Бирона также дѣлаютъ вѣроятнымъ, что собственно химической реакціи предшествуетъ сжатіе, т. е., сближеніе реагирующихъ молекулъ другъ съ другомъ. Сюда-же относятся явленія, сопровождающія собой нѣкоторые процессы крашенія, въ которыхъ сперва образуются адсорбціонныя соединенія пигмента съ протравой, переходящія затѣмъ съ измѣненіемъ цвѣта въ настоящія солеобразныя соединенія. Конечно, сказанное не исключаетъ вліянія на скорость реакціи и другихъ факторовъ, связанныхъ съ природой растворителя, какъ напр., діэлектрической постоянной, внутренняго тренія, молекулярнаго объема и т. д. Нельзя также упускать изъ виду того обстоятельства, что механизмъ даже простыхъ на первый взглядъ реакцій можетъ быть въ дѣйствительности осложненъ разными промежуточными процессами. Все это дѣлаетъ вліяніе среды на ходъ химическихъ реакцій явленіемъ очень сложнымъ, и порядокъ дѣйствія какого-нибудь ряда растворителей можетъ быть въ разныхъ случаяхъ очень различенъ. Такъ, въ противоположность найденному Меншуткинымъ, метиловый спиртъ иногда замедляетъ реакцію по сравненію съ этиловымъ, этотъ — по сравненію съ высшими спиртами. Тубандтъ очень обстоятельно изслѣдовалъ (Lieb. Ann., **354**, 259) подобный случай — реакцію инвертированія ментона алкоголятами или соляной кислотой; по его мнѣнію здѣсь промежуточно происходитъ присоединеніе катализатора къ карбонилу ментона; образованіе этихъ соедьненій встрѣчаетъ препятствіе въ обратномъ алкоголизѣ, алкоголитическое-же дѣйствіе спиртовъ падаетъ отъ метиловаго спирта къ этиловому и т. д., чѣмъ и объясняется ускореніе инвертированія при переходѣ отъ метиловаго спирта къ высшимъ. Интересно, что при замѣнѣ спирта нейтральными растворителями — хлороформомъ и четыреххлористымъ углеродомъ — константа инвертированія ментона соляной кислотой оказывается въ первомъ больше (0,0471), чѣмъ во второмъ (0,0053), что опять отвѣчаетъ отношенію ихъ остаточныхъ энергій. Во всякомъ случаѣ я считаю нужнымъ еще разъ оговорить, что я не претендую на сколько-нибудь исчерпывающее объясненіе сложнаго явленія вліянія среды на ходъ химическихъ реакцій, а желаю лишь указать на остаточную энергію, какъ на одинъ изъ факторовъ этого вліянія.

мѣръ, въ гексанъ, другой—въ ацетонъ, мы видимъ, что въ первомъ флоридинъ падаетъ на дно, оставляя жидкость почти совершенно прозрачной, тогда какъ въ ацетонѣ тотчасъ же появляется очень сильная муть. Если продѣлать подобный же опытъ подъ микроскопомъ, ущемляя нѣсколько зеренъ флоридина между предметнымъ и покровнымъ стеклами и вводя между ними изъ пипетки каплю жидкости, то съ ацетономъ—но не гексаномъ,— на нашихъ глазахъ безъ всякаго другого воздѣйствія извнѣ, отрываются отъ общей массы зеренъ мельчайшія частички. Отмучивая оторванныя частички и собирая ихъ на взвѣшенномъ фильтрѣ, удалось съ достаточной точностью опредѣлить степень распыленія флоридина съ разными жидкостями количественно, причемъ получились слѣдующія числа:

ТАБЛИЦА 8.

	Теплота адсорбціи съ флоридиномъ.	Распыленіе въ % [1].
Вода	30,2	2,82
Ацетонъ	27,3	1,72
Метиловый спиртъ . . .	21,8	1,60
Амиленъ [2])	57,1	1,54
Уксусный эфиръ	18,5	1,05
Сѣрный эфиръ.	10,5	0,90
Хлороформъ.	8,4	0,86
Бензолъ	4,6	0,39
Четырехлорист. углеродъ.	4,6	0,27
Гексанъ	3,9	0,22

Такимъ образомъ, между степенью распыленія и теплотой адсорбціи существуетъ полный параллелизмъ, и считая послѣднюю за выраженіе остаточной химической энергіи, мы имѣемъ предъ собой случай прямого превращенія химической энергіи въ механическую [3]).

---

[1]) Числа эти имѣютъ, конечно, только сравнительное значеніе, такъ какъ зернистый флоридинъ уже заключаетъ въ себѣ и мельчайшія частички, взмучиваемыя любой жидкостью, независимо отъ степени притяженія къ ней.

[2]) Амиленъ какъ будто-бы рѣзко выступаетъ изъ ряда. Объясняется это тѣмъ, что теплота, выдѣляемая при дѣйствіи флоридина на амиленъ (и другія вещества съ двойной связью) развивается не только сопровождающимъ адсорбцію сжатіемъ, но отчасти и процессомъ полимеризаціи, о чемъ см. слѣд. статью.

[3]) Процессъ распыленія можетъ вести также къ образованію коллоидныхъ металлическихъ растворовъ; такіе растворы получены мною, встряхивая металлы съ жидкостью; опыты эти еще не закончены, но, повидимому, и здѣсь легкость распыленія металла идетъ параллельно остаточной энергіи раство-

Въ распыленіи флоридина можно видѣть какъ бы зачаточную форму растворенія; тамъ силой притяженія со стороны жидкости отъ общей массы вещества отрываются видимыя частички, здѣсь— невидимыя молекулы. Конечно, этой аналогіей сущность растворенія не исчерпывается и послѣднее представляетъ собой явленіе гораздо болѣе сложное, чѣмъ распыленіе флоридина. Но такъ какъ молекулярное притяженіе играетъ при раствореніи во всякомъ случаѣ очень существенную роль, то слѣдуетъ ожидать, что величина остаточной энергіи скажется и въ явленіяхъ растворимости. Дѣйствительно, для такой зависимости можно найти цѣлый рядъ примѣровъ; такъ, извѣстно, что для очень многихъ веществъ ароматическіе и ненасыщенные углеводороды являются гораздо лучшими растворителями, чѣмъ предѣльные, ацетонъ— лучшимъ, чѣмъ спиртъ; обратно, растворимость въ водѣ хлороформа (0,822%) по опредѣленіямъ Рекса [1]) въ 10 разъ больше растворимости четыреххлористаго углерода (0,080%); гексана растворяется въ метиловомъ спиртѣ только 31,33% [2]), тогда какъ бензолъ смѣшивается съ метиловымъ спиртомъ въ любой пропорціи; очень полный параллелизмъ между теплотами адсорбціи разныхъ растворителей и растворимостью въ нихъ я нашелъ для бензойной кислоты, какъ видно изъ слѣд. чиселъ:

ТАБЛИЦА 9.

	Теплота адсорбціи флоридиномъ.	Растворимость (объемная) бензойной к. % при 17°.
Гексанъ	3,9	0,94
Бензолъ	4,6	8,17
Четыреххлор. углеродъ . .	4,6	5,77
Хлороформъ.	8,4	14,63
Амиловый спиртъ. . . .	10,9	16,6
Этиловый спиртъ. . . .	17,2	29,4
Метиловый спиртъ . . .	21,8	34,6
Уксусный эфиръ	18,5	22,8
Ацетонъ	27,3	28,6

Подобный-же параллелизмъ показываетъ растворимости въ разныхъ жидкостяхъ хлористаго *n*-нитробензола и газообразнаго триметиламина, опредѣленныя Гальбаномъ [3]).

рителя. Очень вѣроятно, что степень остаточной энергіи растворителя скажется также и на скорости растворенія.

[1]) Rothmund, Löslichkeit, стр. 179.

[2]) Rothmund, стр. 76.

[3]) Zeit. phys. Chem., **84**, *1913*, 144. О связи между растворимостью адсорбціей. См. также Георгевичъ, Zeit. phys. Chem., **84**, 353.

ТАБЛИЦА 10.

Теплота адсорбціи флоридиномъ.	Растворимость нитробензола.	Растворимость триметиламина.
CH_3OH	8,87	711
C_2H_5OH	7,10	476
$C_5H_{11}OH$	5,70	385
$CHCl_3$	47,6	—
CCl_4.	6,05	—
C_6H_6	69,7	109
C_6H_{14}	1,30	75

Общность силъ, лежащихъ въ основѣ явленій адсорбціи съ одной стороны, растворимости—съ другой, сказывается также въ параллелизмѣ между теплотами адсорбціи и константами внутренняго сжатія растворовъ, вычисленными Тамманномъ. Тамманнъ приходитъ къ заключенію [1]), что эта константа сжатія ΔK для воды больше, чѣмъ для спирта и ацетона, а для этихъ больше, чѣмъ для эфира и сѣроуглерода, т. е. здѣсь мы находимъ ту же послѣдовательность, что и въ моихъ опредѣленіяхъ.

Подобная же связь, повидимому, обнаруживается и при сравненіи моихъ чиселъ съ результатами, найденными Бирономъ [2]) для измѣненій объема при смѣшеніи жидкостей. Чѣмъ ближе другъ къ другу остаточныя энергіи двухъ жидкостей, тѣмъ, вообще говоря, меньшаго измѣненія объема слѣдуетъ ожидать при ихъ смѣшеніи. Дѣйствительно, мы находимъ у Бирона для бензола и хлороформа константу сжатія—0,74, для бензола и четыреххлористаго углерода + 0,04; для сѣроуглерода и хлороформа —2,04, сѣроуглерода и четыреххлористаго углерода—1,3; опредѣленіе же теплотъ адсорбціи со всѣми тремя адсорберами приводитъ къ заключенію, что четыреххлористый углеродъ стоитъ по величинѣ своей остаточной энергіи и къ бензолу, и къ сѣроуглероду ближе, чѣмъ хлороформъ.

Слѣдующая табличка показываетъ существованіе параллелизма между величинами остаточной энергіи съ одной стороны, и скрытой теплоты испаренія съ другой:

---

[1]) Innere Kräfte der Lösungen, стр. 89.

[2]) Ж. Р. Х. О., **42**, *1910*, 188.

ТАБЛИЦА 11.

	Теплота адсорбціи.	Скрытая теплота испаренія при темп. кипѣнія подъ атм. давленіемъ [1].
Вода	18,5 — 30,2	536
Метиловый спиртъ . . .	17,6 — 21,8	261,7
Этиловый „ . . .	16,5 — 17,7	206,4
Амиловый „ . . .	10,6 — 10,9	120,0
Бензолъ	4,6 — 11,1	92,9
Гексаметиленъ.	4,2 — 9,3	87,3
Гексанъ	3,9 — 8,9	79,4
Хлороформъ.	8,4 — 14,0	58,5
Четырехлор. углеродъ . .	4,6 — 8,4	46,3

Въ табл. 12 собрано нѣсколько случаевъ, иллюстрирующихъ связь между остаточной энергіей и діэлектрической постоянной [2]), поскольку разсматриваются родственныя между собой соединенія:

ТАБЛИЦА 12.

	Теплота адсорбціи.	Діэлектрич. пост. [1]).
Вода	18,5 — 30,2	80
Метиловый спиртъ . . .	17,6 — 21,8	31,2
Этиловый „ . . .	16,5 — 17,2	25,8
Амиловый „ . . .	10,6 — 10,9	16,0
Бензолъ	4,6 — 11,1	2,29
Гексанъ	3,9 — 8,9	1,88
Хлороформъ	8,4 — 14,0	4,95
Четырехлор. углеродъ . .	4,6 — 8,4	2,18

Рядъ чиселъ, подтверждающихъ существованіе связи между теплотою адсорбціи и другими проявленіями физико-химической силы притяженія мы находимъ въ изслѣдованіи Вальдена [3]) надъ внутреннимъ давленіемъ жидкостей:

ТАБЛИЦА 13.

	Теплота адсорбціи.	Внутр. давленіе атм.
Гексанъ	3,9 — 8,9	1030
Гексаметиленъ.	4,2 — 9,3	1300
Бензолъ	4,6 — 11,1	1570
Четыреххлор. углеродъ. .	4,6 — 13,9	1450
Хлороформъ.	8,4 — 15,7	1690
Метиловый спиртъ . . .	17,6 — 27,6	3620
Этиловый спиртъ. . . .	16,5 — 24,5	3307

---

[1]) Landolt-Boernstein-Meyerhoffer, Phys.-chem. Tabellen.

[2]) О связи между величинами діэлектрической постоянной (а также тепловыми свойствами) и потенціальными валентностями, см. J. Brühl. (Zeit. phys Chem., **30**, 1).

[3]) Zeit. phys. Chem., **66**, *1908*, 385.

Наконецъ, я приведу еще числа Шиффа [1]) для поверхностнаго натяженія нѣкоторыхъ изъ изслѣдованныхъ мною жидкостей:

ТАБЛИЦА 14.

	Теплота адсорбціи.	Поверхностное натяженіе по Шиффу.
Гексанъ	3,9 — 8,9	13,6
Бензолъ	4,6 — 11,1	20,9
Метиловый спиртъ . . .	17,6 — 27,6	18,7
Этиловый „ . . .	16,5 — 24,5	17,3
Ацетонъ	19,3 — 27,3	19,1
Хлороформъ	8,4 — 15,7	21,7
Четырехлор. углеродъ . .	4,6 — 13,9	20,8

Опять при сравненіи близкихъ по своему общему химическому характеру соединеній мы находимъ параллелизмъ съ теплотами адсорбціи, т. е. величинами остаточной энергіи.

Такимъ образомъ, какъ ни бѣденъ пока матеріалъ, которымъ мнѣ удалось воспользоваться, мнѣ кажется, что онъ все-же даетъ основаніе думать, что одна и та-же остаточная химическая энергія лежитъ въ основѣ всѣхъ тѣхъ разнообразныхъ физико-химическихъ явленій и процессовъ (адсорбція, раствореніе, измѣненіе объемовъ при смѣшеніи, зависимость реакціи отъ среды, смачиваніе, поверхностное натяженіе и т. д.), въ которыхъ мы имѣемъ дѣло со взаимнымъ притяженіемъ однородныхъ или разнородныхъ молекулъ.

Другими словами: ни одинъ молекулярный процессъ не является чисто физическимъ, во всякомъ молекулярномъ взаимодѣйствіи сказывается остаточный химизмъ.

Здѣсь будетъ не лишнее сказать еще нѣсколько словъ о той специфичности, которая признается мною достаточнымъ критеріемъ для сближенія молекулярной энергіи съ химической, несмотря на отсутствіе стехіометрическихъ отношеній въ проявленіяхъ первой. На первый взглядъ могло бы казаться, что специфичность вещества выражается и въ такихъ несомнѣнно чисто физическихъ явленіяхъ, какъ магнитное или электрическое притяженія: вѣдь и сила магнитнаго и электрическаго воздѣйствія обусловливается специфичными для каждаго вещества величинами магнитной проницаемости или діэлектрической постоянной. Но

[1]) Lieb. Ann., **223**, 47.

специфичность, характеризующая собою химическіе и молекулярные физико-химическіе процессы, гораздо глубже и сложнѣй. Зная магнитную проницаемость даннаго тѣла, мы всегда можемъ впередъ опредѣлить, какъ оно себя поведетъ по отношенію къ другому извѣстному магнитному тѣлу; разсматривая взаимодѣйствіе двухъ любыхъ магнитовъ или наэлектризованныхъ тѣлъ, мы всегда можемъ его выразить, какъ функцію нѣкоторыхъ характеризующихъ эти тѣла константъ. Совсѣмъ иначе обстоитъ дѣло въ химическихъ процессахъ, а также въ процессахъ адсорбціи. Мы видимъ напримѣръ, что бензолъ и гексанъ выдѣляютъ съ углемъ вдвое больше тепла, чѣмъ съ флоридиномъ, ацетонъ-же, эфиръ и спирты—наоборотъ, съ флоридиномъ больше, чѣмъ съ углемъ; сѣроуглеродъ развиваетъ съ флоридиномъ и глиноземомъ меньше тепла, чѣмъ бензолъ, съ углемъ, наоборотъ, значительно больше, и т. д. Еще разительнѣе проявляется специфичность характера дѣйствія между адсорберами и адсорбируемыми веществами въ тѣхъ случаяхъ, когда адсорбція сопровождается изомеризаціей или полимеризаціей (объ этомъ см. слѣдующую статью). Другими словами: нельзя найти такихъ константъ для адсорберовъ и адсорбируемыхъ веществъ, одна функція которыхъ (включая въ нее и разстояніе) могла бы выразить взаимодѣйствіе между ними, точно такъ же какъ нельзя выразить одной функціей какихъ-нибудь константъ взаимодѣйствія между химическими элементами. Въ этомъ именно пунктѣ—въ существованіи какого-то особаго специфическаго отношенія для каждой пары дѣйствующихъ тѣлъ, отношенія, не поддающагося пока дальнѣйшему анализу, лежитъ, какъ мнѣ кажется, главное и существенное отличіе химическихъ явленій отъ физическихъ, и съ этой стороны процессы адсорбціи, а слѣдовательно, и всѣ другіе молекулярные процессы, тѣсно примыкаютъ къ химическимъ.

Изъ только что сказаннаго нельзя, впрочемъ, дѣлать тотъ выводъ, что въ зависимости, которой подчиняются химическіе и молекулярные физико-химическіе процессы, совсѣмъ отсутствуютъ какія-нибудь константы каждаго элемента или соединенія въ отдѣльности. Такія константы (химическіе потенціалы), повидимому, существуютъ, хотя ими одними не исчерпывается химическое взаимодѣйствіе. Такъ, во всѣхъ реакціяхъ, какъ въ области неорганической, такъ и органической химіи фторъ дѣйствуетъ энергичнѣе, чѣмъ хлоръ, этотъ—чѣмъ бромъ, бромъ—чѣмъ іодъ, точно также калій во всѣхъ случаяхъ энергичнѣе, чѣмъ натрій

и т. д. Подобныя же отношенія внутри классовъ родственныхъ соединеній мы нашли раньше и для адсорбціи. Такимъ образомъ, химическое взаимодѣйствіе между двумя веществами A и B можетъ быть, повидимому, выражено общей формулой:

$$P = f(a, b, C) \ldots. \quad (1),$$

гдѣ a есть константа химической энергіи (химическій потенціалъ) вещества A, независящая отъ природы B, b—такая же константа вещества B, не зависящая отъ A, а C—та величина, которая, не будучи функціей величинъ a и b въ отдѣльности, специфична именно для данной пары A и B, какъ таковой. Подобную же общую функцію, со включеніемъ въ нее лишь еще разстоянія ρ между дѣйствующими молекулами, т. е.

$$\pi = \varphi(\alpha, \beta, \Gamma, \rho) \ldots.. \quad (2)$$

мы должны принять и для молекулярныхъ физико-химическихъ процессовъ, гдѣ α и β означаютъ собою остаточные химическіе потенціалы.

Мнѣ остается еще указать на два пункта, въ которыхъ—кромѣ отсутствія стехіометрическихъ отношеній — физико-химическая сила притяженія отличается отъ чисто химической силы сродства. Во 1-хъ—различіе въ размѣрахъ сферы дѣйствія той и другой силы. Дѣйствіе силы химическаго сродства, проявляющееся въ образованіи химическихъ соединеній по болѣе или менѣе простымъ стехіометрическимъ отношеніямъ, ограничено атомарными разстояніями или, самое большее, разстояніями, отдѣляющими сосѣднія молекулы другъ отъ друга. Сфера дѣйствія физико-химической силы притяженія во много разъ больше. Для опредѣленія ея въ процессахъ адсорбціи я произвелъ нѣсколько опытовъ адсорбціи изъ насыщенныхъ паровъ съ серебряной фольгой и стеклянной ватой (подробности въ экспериментальной части); здѣсь была извѣстна адсорбирующая поверхность, и по привѣсу легко было опредѣлить толщину слоя адсорбированной жидкости; полученныя числа собраны въ таблицѣ 15:

ТАБЛИЦА 15.

	Слой на фольгѣ въ мм. 10^{-6}	Слой на стеклѣ въ мм. 10^{-6}
CCl_4	35	30
CS_2	33	31
CH_3COCH_3	28	26

Совпаденіе чиселъ для разныхъ жидкостей съ однимъ и тѣмъ же адсорберомъ здѣсь менѣе полное, чѣмъ въ опытахъ адсорбціи съ порошками, но, имѣя въ виду сравнительно большіе источники погрѣшностей самого метода, достаточное. Близкія къ найденнымъ мною числа были получены въ свое время еще Магнусомъ [1]) для поглощенія сѣрнистой кислоты стекломъ, Шапюи [2]) для поглощенія стекломъ углекислоты, амміака и другихъ газовъ, Парксомъ [3]) для поглощенія стекломъ воды.

Такъ какъ діаметры молекулъ измѣряются долями милліонной миллиметра, то мы видимъ, что сфера дѣйствія силы притяженія при адсорбціи можетъ захватывать нѣсколько десятковъ слоевъ молекулъ. Конечно, этимъ еще не предрѣшается вопросъ о сферѣ дѣйствія силы притяженія въ другихъ молекулярныхъ процессахъ. Возможно предположеніе, высказанное въ свое время Квинке [4]), что размѣры этой сферы стоятъ въ связи со степенью уплотненія вещества, что поэтому въ жидкостяхъ сила притяженія дѣйствуетъ на меньшія разстоянія, чѣмъ въ твердыхъ тѣлахъ. Нѣкоторые факты говорятъ, однако, за то, что порядокъ величины сферы дѣйствія физикохимической силы притяженія во всѣхъ случаяхъ одинъ и тотъ же. Такъ Рейнольдъ и Рюккеръ [5]) показали, что сфера молекулярнаго дѣйствія при образованіи мыльныхъ пленокъ не меньше 23.10^6 мм., и величины того же порядка нашли для разныхъ металловъ Квинке [6]), изслѣдуя явленіе смачиванія, Моро [7])—изслѣдуя зависимость феномена Галля, Венсанъ [8])—зависимость электропроводности отъ толщины металлическаго слоя. Наконецъ, и разработанная Джонсомъ, Вальденомъ, Нернстомъ и др. сольватаціонная теорія растворовъ учитъ, что каждый іонъ электролита окруженъ сферой изъ молекулъ растворителя, принимающей участіе въ движеніи іона, а по вычисленіямъ Ризенфельда и Рейнгольда [9]) подобныя сферы въ водныхъ растворахъ могутъ заключать въ себѣ по нѣсколько десятковъ молекулъ воды. Мнѣ представляется, поэтому, очень вѣроят-

---

1) Pog. Ann. *1853*, **89**, 604.
2) Wied. Ann. *1879*, **8**, 1.
3) Phil. Mag. *1903*, **5**, 517.
4) Pog. Ann., **108**, 326.
5) Phil. Mag. *1885*, **19**, 94
6) Pog. Ann., **137**, 402.
7) An. Chim. Phys. *1902*, **25**, 204.
8) An. Chim. Phys. *1900*, **19**, 421.
9) Zeit. phys. Chem., *1909*, **66**, 672.

нымъ, что физико-химическая сила притяженія во всѣхъ случаяхъ своего проявленія не ограничена молекулами сосѣдними съ исходной, а распространяется на большее число и дальше лежащихъ, постепенно ослабѣвая въ своемъ дѣйствіи по мѣрѣ удаленія отъ центра.

Наконецъ, послѣднее отличіе физико-химической силы отъ чисто химической заключается въ слѣдующемъ. Сила взаимодѣйствія между какими-нибудь двумя элементами, вообще говоря, тѣмъ больше, чѣмъ эти элементы разнороднѣе. Въ дѣйствіи остаточной химической энергіи мы видимъ какъ разъ обратное: углеводороды и близкія къ нимъ производныя развиваютъ съ углемъ гораздо больше теплоты, чѣмъ съ флоридиномъ или глиноземомъ, спирты и вообще кислородныя соединенія—наоборотъ; при изученіи растворимости давно уже замѣчено, что химически сходныя вещества легче растворяютъ другъ друга, чѣмъ несходныя и т. д. Поэтому старое изреченіе, касающееся только одного молекулярнаго процесса растворенія: „Similia similibus solvuntur“ можно обобщить и сказать: „similia similibus attrahuntur“, имѣя, конечно, въ виду только физико-химическое притяженіе.

Не строя никакихъ дополнительныхъ гипотезъ, можно поэтому составить слѣдующую схему отношенія физикохимической силы остаточной энергіи къ чисто химической силѣ сродства и чисто физической силѣ всеобщаго притяженія. Атомы обладаютъ каждый извѣстнымъ количествомъ энергіи, большая часть которой тратится при образованіи химической молекулы; сила, которая при этомъ проявляется, дѣйствуетъ въ видѣ небольшого числа валентностей на самыя близкія, атомарныя разстоянія и, кромѣ величины химическихъ потенціаловъ дѣйствующихъ атомовъ, является функціей степени ихъ химической разнородности, что стоитъ, вѣроятно, въ связи съ ихъ электрическимъ характеромъ. Въ образовавшейся, электрически нейтральной, молекулѣ остается еще часть первоначальнаго запаса химической энергіи; сила, являющаяся выраженіемъ этой остаточной энергіи, дѣйствуетъ на разстояніе довольно большого числа слоевъ молекулъ; дѣйствуетъ она также въ химическомъ смыслѣ специфически, но безъ всякихъ стехіометрическихъ отношеній и является функціей остаточныхъ потенціаловъ и степени однородности дѣйствующихъ веществъ; подъ дѣйствіемъ этой силы могутъ образоваться и соединенія, по своему характеру очень близкія къ чисто химическимъ, какъ, напр., „Кассіевъ пурпуръ“, долгое время прини-

мавшійся за настоящее химическое соединеніе, и рядъ другихъ, разобранныхъ Жигмонди [1]) „коллоидныхъ соединеній“. Наконецъ, на разстояніяхъ еще большихъ сохраняется лишь та часть энергіи, которая дѣйствуетъ чисто физически, безъ всякаго отношенія къ степени однородности или разнородности веществъ, какъ сила всеобщаго притяженія.

II. Часть экспериментальная.

1) Матеріалы.

Какъ указано было въ общей части, описанные въ настоящей статьѣ опыты были произведены со слѣдующими адсорбирующими матеріалами: флоридиномъ, кровянымъ и костянымъ углемъ, глиноземомъ и инфузорной землей. Изъ этихъ матеріаловъ флоридинъ пользуется пока очень ограниченной извѣстностью въ химическихъ кругахъ, не имѣющихъ прикосновенія къ технологіи нефти и маселъ, и поэтому я считаю не лишнимъ описать его подробнѣе. Флоридинъ или флоридова земля представляетъ собой природный гидросиликатъ, находящійся въ видѣ мощныхъ пластовъ во Флоридѣ и поступающій въ продажу или въ видѣ мелкой муки, или же въ видѣ крупы болѣе грубаго помола съ зернами въ среднемъ около 1 мм.; всѣ опыты, описанные въ этой и слѣдующей статьѣ, произведены съ зернистымъ флоридиномъ. Составъ флоридина разныхъ фирмъ и даже разныхъ получекъ отъ одной и той же фирмы, не вполнѣ постояненъ; флоридинъ, съ которымъ я работалъ (марка „S“ фирмы Bensmann въ Бременѣ), имѣлъ слѣдующій составъ [2]):

H_2O	17,88%
CO_2	0,20 „
SiO_2	55,28 „
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$ [3])	21,05 „
$CaO + MgO$	4,29 „
$K_2O + Na_2O$	1,89 „

Такимъ образомъ, флоридинъ представляетъ собой сильно кислый силикатъ.

---

[1]) Zur Erkenntnis der Kolloide, стр. 56. Сюда-же относятся „бертоллиды Н. С. Курнакова, соединенія растительныхъ и животныхъ волоконъ съ протравами и пигментами, токсиновъ съ антитоксинами, флоридина съ органическими кислотами и т. д.

[2]) Анализъ произведенъ въ нашей лабораторіи М. С. Коноваловымъ.

[3]) Съ очень значительнымъ преобладаніемъ глинозема.

Предъ употребленіемъ для опытовъ адсорбціи флоридинъ долженъ быть подвергнутъ частичному обезвоживанію, для чего онъ поджаривается при темп. 320° — 360° до тѣхъ поръ, пока цвѣтъ его изъ кремоваго не превратится въ синевато-сѣрый; въ прокаленномъ такимъ образомъ флоридинѣ еще остается 7 — 7,5% воды, удаляемой только при продолжительномъ нагрѣваніи до краснаго каленія.

Глиноземъ получался по извѣстному способу Вислиценуса, дѣйствуя на металлическій алюминій разбавленнымъ растворомъ сулемы и подвергая образующуюся водную окись слабому прокаливанію. Уголь, какъ кровяной, такъ и костяной, очищался обработкой соляной кислотой, многократной промывкой водой и т. д.

Что касается изслѣдованныхъ мною жидкостей, то большинство изъ нихъ были очищены и обезвожены обычными пріемами и представляли собой чистые индивидуумы. Нѣкоторыя, однако, за неимѣніемъ ихъ въ достаточномъ количествѣ, пришлось, къ сожалѣнію, пустить въ дѣло не вполнѣ чистыми. Амиленъ, амиловый спиртъ и гексанъ были получены отъ Кальбаума и кипѣли:

амиленъ при . . .	39° — 40°,5;	уд. в. 0,6654	при 17°
амиловый спиртъ. .	129°,5 — 131°,0;	„ „ 0,8112	
гексанъ	67° — 69°;	„ „ 0,6631	

Пиненъ былъ выдѣленъ повторной перегонкой изъ ректификованнаго и очищеннаго французскаго скипидара (т. наз. „pro usu interno“); его константы были слѣд.: темп. кип. 154°,8 — 157,°9; уд. в. 0, $0,8627^{18}$; вращеніе — 39°,6.

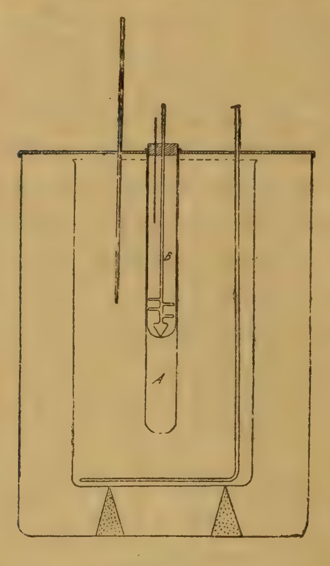
Наконецъ циклогексенъ былъ приготовленъ мною изъ гексаметилена [1]) по способу Марковникова, хлорируя и отщепляя соляную кислоту крѣпкимъ спиртовымъ ѣдкимъ кали; т. кип. ректификованнаго продукта была 81° — 84°: уд. вѣс. $0,7999^{15}$.

2) Теплота адсорбціи.

Для опредѣленія теплоты адсорбціи я пользовался калориметромъ, изображеннымъ на прилагаемомъ рисункѣ. Процессъ адсорбціи совершался въ широкой пробиркѣ A, въ которую вводился опредѣленный (30 куб. сант.) объемъ изслѣдуемой жидкости. Внутренняя пробирка B, заключавшая въ себѣ адсорбирующій порошокъ (18 гр. флоридина или костяного угля, или

[1]) Гексаметиленъ былъ мнѣ любезно предоставленъ В. Н. Ипатьевымъ, которому я и выражаю здѣсь свою благодарность.

10 гр. болѣе рыхлаго глинозема), входила въ наружную настолько плотно, что чрезъ остающееся между ними капиллярное пространство не происходило, какъ показалъ контрольный опытъ, сколько-нибудь замѣтнаго испаренія жидкости. Внутренняя пробирка закрывалась пробкой, чрезъ которую проходилъ термометръ съ дѣленіями на $^1/_{10}{}^\circ$ и стеклянная палочка съ заостренной пуговицей на своемъ нижнемъ концѣ и нѣсколькими боковыми отростками. Эта палочка служила для пробиванія тонкаго дна пробирки B и затѣмъ, въ качествѣ мѣшалочки, для полнаго смѣшиванія порошка съ жидкостью. Калориметрической жидкостью (1 литръ) служилъ т. наз. пиронафтъ,—тяжелый керосинъ съ началомъ кипѣнія ок. 220° и теплоемкостью ок. 0,49. Опредѣленіе подъема температуры производилось, конечно, термометромъ Бекмана съ дѣленіями $^1/_{100}{}^\circ$.



Черт. 1.

Во избѣжаніе ошибокъ при подсчетѣ общей теплоемкости прибора изъ теплоемкостей жидкости, стекляныхъ частей и т. д., я опредѣлилъ ее прямымъ опытомъ, измѣривъ въ немъ извѣстную теплоту разбавленія сѣрной кислоты. При трехъ опредѣленіяхъ теплоты разбавленія 5 куб. сант. сѣрной к. уд. в. $1,779^{15°}$, (что отвѣчаетъ $SO_4H_2 . H_2O$) 25 куб. сант. воды (что отвѣчаетъ $SO_4H_2 . 19H_2O$ [1]) были найдены повышенія температуры (послѣ поправокъ): 1,608°; 1,597°; 1,598° въ среднемъ, 1,60°; такъ какъ по опредѣленіямъ Томсена разбавленіе 1 гр. мол. $H_2SO_4 . H_2O$ до $H_2SO_4 . 19H_2O$ сопровождается выдѣленіемъ 9880 малыхъ калорій, то теплоемкость прибора съ водой и кислотой опредѣляется въ 758 кал., а за вычетомъ теплоемкости имѣвшихся здѣсь 33,9 гр. кислоты $SO_4H_2 19H_2O$ (считая эту теплоемкость за 0,82) 730 кал.

Для подсчета теплоты адсорбціи нужно было, конечно, къ

---

[1]) Точно нужно было бы взять 24,85 куб. сант. воды, но нѣкоторое количество воды остается на стѣнкахъ внутренней пробирки, не смѣшиваясь съ кислотой; впрочемъ, истекающая отсюда погрѣшность совершенно ничтожна.

этой величинѣ прибавлять каждый разъ теплоемкость взятыхъ для опыта жидкости и порошка; теплоемкость порошковъ, съ которыми я работалъ, въ точности неизвѣстна, но, имѣя въ виду малый вѣсъ ихъ, бравшійся для опыта, можно сказать, что ошибки отъ неточныхъ чиселъ ихъ теплоемкости не играютъ въ конечномъ результатѣ замѣтной роли; для всѣхъ трехъ порошковъ я принялъ теплоемкость = 0,2.

Что касается самаго хода опытовъ, то измѣненіе температуры въ первомъ и третьемъ періодахъ было большей частью ок. 0,005° въ мин.; такъ какъ поднятіе температуры въ калориметрѣ отъ адсорбціи, вообще говоря, невелико (максимальное поднятіе — для флоридина съ водой — было 0,720°), то въ третьемъ періодѣ, какъ и въ первомъ, наблюдалось поднятіе температуры, на 0,001 — 0,002° меньшее, чѣмъ въ первомъ. Главный періодъ заканчивался во всѣхъ случаяхъ въ 10 — 12 минутъ, и лишь въ опытахъ съ ненасыщенными соединеніями, сопровождавшихся полимеризацією, длился ок. $^1/_2$ часа.

Вслѣдствіе сравнительной незначительности тепловыхъ эффектовъ адсорбціи достигнутая мною точность опредѣленій, конечно, уступаетъ той, какая обычно достигается въ хорошихъ калориметрическихъ измѣреніяхъ. Все-же повторныя опредѣленія давали числа, расходящіяся между собою не болѣе, какъ на 1 — 1,5% для случаевъ максимальнаго, и не болѣе 5 — 10% для случаевъ минимальнаго выдѣленія теплоты.

3) Адсорбція изъ паровъ.

Опредѣленія адсорбціи изъ паровъ производились въ эксикаторахъ Гемпеля, въ крышки которыхъ наливались изслѣдуемыя жидкости. Адсорберы вставлялись въ эксикаторъ въ вѣсовыхъ стаканчикахъ, покрытыхъ довольно плотными пучками ваты; послѣдняя служила для задерживанія капелекъ росы, осѣдающихъ изъ насыщенныхъ паровъ уже при самыхъ малыхъ пониженіяхъ температуры; температура-же помѣщенія, которымъ я могъ располагать для своихъ опытовъ, колебалась въ предѣлахъ 16,8 — 18,4° [1]). Для учета вѣса паровъ, остающихся въ стаканчикѣ и взвѣшивавшихся вмѣстѣ съ адсорбированными парами, въ экси-

---

[1]) Существеннаго значенія такія колебанія температуры въ данномъ случаѣ имѣть не могли, что подтверждается достаточнымъ совпаденіемъ повторныхъ опытовъ; см. также работу Паркса (Phil. Mag. *1903*, **5**, 517).

каторъ вставлялся также пустой стаканчикъ, прикрытый ватной пробкой. Для того, чтобы можно было судить о степени точности этихъ опытовъ, я привожу числа, относящіяся къ одному изъ нихъ.

Поглощеніе флоридиномъ насыщенныхъ паровъ сѣроуглерода при t° 16°,8 — 18°,4:

	№ 1	№ 2	№ 3
Начало опыта 21/X 1914 . . .	34,100 гр.	36,971 гр.	28,505 гр.
1/XI „ . . .	41,364 „	42,432 „	28,530 „
6/XI „ . . .	41,406 „	42,456 „	28,531 „
14/XI „ . . .	41,456 „	42,539 „	28,528 „
20/XI „ . . .	41,465 „	42,558 „	28,530 „
25/XI „ . . .	41,462 „	42,554 „	28,531 „

Стаканчикъ № 1 заключалъ въ себѣ 9,430 гр.; № 2 — 6,941 гр. флоридина; № 3 — былъ пустой, контрольный; такимъ образомъ, въ первомъ стаканчикѣ привѣсъ былъ 77,8%, во 2-мъ — 80,1%, т. е. въ среднемъ 78,9% отъ вѣса флоридина. Подобные-же результаты (т. е. отступленія отъ средней величины не больше 2,5%) получены и во всѣхъ другихъ случаяхъ. Каждое изъ приведенныхъ въ табл. 2 — 5 чиселъ представляетъ собой среднее изъ двухъ опытовъ.

Въ опытахъ адсорбціи съ фольгой и стекляной ватой оказалось возможнымъ достигнуть меньшихъ колебаній въ привѣсѣ, такъ какъ адсорбція совершалась гораздо быстрѣе и колебанія температуры во время опыта были только отъ 17°,1 до 17°,4.

Поглощеніе насыщенныхъ паровъ четыреххлористаго углерода:

	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6
Вѣсъ въ началѣ опыта.	28,2161	31,4583	30,0062	29,7567	29,2015	28,5044
Черезъ 20 часовъ . .	28,2645	31,5024	30,0420	29,7879	29,2242	28,5260
„ 25 „ . .	28,2632	31,5012	30,0425	29,7865	29,2251	28,5251
„ 42 часа . . .	28,2637	31,5020	30,0416	29,7870	29,2253	28,5246
Привѣсъ граммъ. . .	0,0477	0,0436	0,0358	0,0304	0,0237	0,0208

Въ стаканчикахъ №№ 1 и 2 была серебряная фольга, въ №№ 3 и 4 — стекляная вата; №№ 5 и 6 — были пустые, контрольные. Такимъ образомъ, фольгой было адсорбировано въ среднемъ 0,0233 гр., стекломъ 0,0108 гр. Общая поверхность фольги была въ каждомъ стаканчикѣ 41,5 квадр. децим., общая поверхность стекляной ваты — 22,5 квадр. децим. (средній діаметръ нитей — 0,018 мм., вѣсъ въ каждомъ стаканчикѣ 2,62 гр.); отсюда толщина адсорбированнаго слоя (считая на уд. вѣсъ $Cl_4C = 1,60$,

т. е. оставляя въ сторонѣ сопровождающее адсорбцію сжатіе) исчисляется для фольги — въ $35 . 10^{-6}$ мм., для стекла — въ $30 . 10^{-6}$ мм. Конечно, какъ фольга, такъ и стеклянная вата были предварительно тщательно промыты эфиромъ, высушены при 170° — 180° и охлаждены въ эксикаторѣ.

Петроградъ.
Лабораторія Правленія Т-ва Бр. Нобель.

О дѣйствіи флоридовой земли на ненасыщенныя соединенія [1]).

Л. Г. Гурвича.

При изслѣдованіи обезцвѣчивающаго дѣйствія флоридовой земли на нефтяные продукты мною было замѣчено слѣдующее [2]): если извлечь изъ флоридина (эфиромъ или хлороформомъ) всѣ смолистыя окрашенныя вещества, поглощенныя имъ изъ масла, затѣмъ отогнать растворитель и соединить остающіяся смолы съ масломъ, которое было флоридиномъ обработано, то получается продуктъ болѣе темный, чѣмъ первоначальное, взятое въ очистку масло. Такъ какъ хорошій флоридинъ самъ по себѣ никакихъ веществъ, извлекаемыхъ органическими растворителями, не содержитъ, то замѣченное мною явленіе могло быть объяснено только тѣмъ, что дѣйствіе флоридина на не вполнѣ очищенныя минеральныя масла сопровождается химическимъ измѣненіемъ нѣкоторыхъ составныхъ частей послѣднихъ. Наиболѣе вѣроятнымъ представлялось предположеніе, что здѣсь происходитъ полимеризація ненасыщенныхъ соединеній, ведущая къ образованію сложныхъ, окрашенныхъ продуктовъ, и потому я обратился къ изученію дѣйствія флоридовой земли на чистыя ненасыщенныя соединенія, заключающія въ себѣ двойную связь.

Первый-же опытъ съ амиленомъ подтвердилъ это предположеніе. Свѣже ректификованный, кипящій между 39°,0 и 40°,5 амиленъ (уд. в. $0,6654^{17°}$) былъ смѣшанъ съ равнымъ вѣсомъ флоридина [3]), причемъ было замѣчено сильное саморазогрѣваніе—

---

[1]) Сообщеніе это имѣетъ предварительный характеръ и дѣлается, главнымъ образомъ, въ дополненіе къ предыдущему, для иллюстраціи чрезвычайной специфичности дѣйствія адсорбирующихъ веществъ.

[2]) „Wissenschaftliche Grundlagen der Erdoelbearbeitung". Берлинъ, 1912 г., стр. 232.

[3]) Флоридинъ какъ въ этомъ, такъ и во всѣхъ послѣдующихъ опытахъ предварительно обезвоживался при 320° — 360° (см. пред. статью).

съ комнатной температуры до 39°,2. Чрезъ нѣкоторое время продуктъ реакціи былъ извлеченъ эфиромъ, эфиръ и оставшійся неизмѣненнымъ амиленъ отогнаны на водяной банѣ, а остатокъ ректификованъ. Уже послѣ 2-часового стоянія съ флоридиномъ образовалось ок. 15% продуктовъ полимеризаціи, кипящихъ выше 100°, а чрезъ 2 недѣли выходъ послѣднихъ составлялъ ок. 85%. При перегонкѣ продукта полимеризаціи съ дефлегматоромъ Глинскаго получилось слѣдующее:

до 150°	2,2%	
150° — 160°	30,6 „	уд. в. $0,7696^{15}$
160° — 170°	31,5 „	„ „ 0,7748
170° — 180°	8,2 „	—
остатокъ выше 180°	26,8 „	„ „ 0,8078

Фракція 150—170° очень энергично обезцвѣчиваетъ бромную воду, даетъ тяжелый, маслянистый нитродериватъ съ дымящей азотной кислотой и по всѣмъ своимъ свойствамъ тождествена съ діамиленомъ, получаемымъ изъ амилена при дѣйствіи сѣрной кислоты.

Сложнѣе и интереснѣе является дѣйствіе флоридина на терпены. При прибавленіи флоридина къ пинену, реакція протекаетъ настолько энергично, что (уже съ 5% флоридина) происходитъ бурное вскипаніе жидкости; при первомъ подобномъ опытѣ, когда я, не предвидя столь энергичной реакціи, сразу всыпалъ въ пиненъ слишкомъ большое количество флоридина, получилось нѣчто вродѣ взрыва и все содержимое съ силой выбросило изъ колбы къ потолку [1]). Въ дальнѣйшемъ, поэтому, флоридинъ вносился въ пиненъ очень малыми порціями, при сильномъ встряхиваніи и охлажденіи струей холодной водой, при чемъ температура все-же подымалась до 60° — 70°. Послѣ того, какъ все количество флоридина было прибавлено и температура начинала падать, смѣсь оставлялась нѣкоторое время въ покоѣ, жидкость сливалась съ осадка, фильтровалась чрезъ складчатый фильтръ и перегонялась съ дефлегматоромъ Глинскаго.

Оставляя до подробнаго сообщенія описаніе отдѣльныхъ опытовъ (пока еще далеко не законченныхъ), я ограничусь здѣсь

[1]) Въ виду легкой окисляемости пинена могло-бы возникнуть предположеніе, что бурность реакціи обусловливается дѣйствіемъ на него кислорода, сгущеннаго въ порахъ флоридина; поэтому контрольный опытъ былъ произведенъ съ флоридиномъ свѣжепрокаленнымъ и тотчасъ-же перенесеннымъ и охлажденнымъ въ атмосферѣ водорода: дѣйствіе на пиненъ оказалось настолько-же энергичнымъ, какъ и съ обыкновеннымъ флоридиномъ.

изложеніемъ результатовъ одного изъ нихъ. Исходнымъ матеріаломъ служилъ довольно чистый пиненъ, выдѣленный повторной фракціонировкой медицинскаго французскаго скипидара (Oleum Terebenthinae birectificatum pro uso interno); при перегонкѣ этого пинена съ дефлегматоромъ Глинскаго 98% (94,9 гр. изъ 96,8) переходило между 154°,8 — 157°,9 (температуры вездѣ коррегированы), уд. вѣсъ — $0,8627^{18}_{18}$, вращеніе = — 39°,6. 440 гр. пинена были смѣшаны съ 110 гр. флоридина; по окончаніи реакціи слито и отфильтровано 300 гр. жидкости уд. в. $0,8928^{18}_{18}$, съ вращеніемъ = — 5°,0. Перегонка этой жидкости съ дефлегматоромъ Глинскаго дала слѣдующее:

		уд. в. при 18°	вращеніе.
до 160°	1,4%	—	—
160° — 163°	16,4 „	0,8631	— 7°,3
163° — 166°	15,5 „	0,8618	— 7°,5
166° — 171°	15,5 „	0,8603	— 8°,0
171° — 175°	6,4 „	0,8563	— 7°,8
175° — 180°	6,1 „	0,8526	— 5°,2
180° — 200°	1,1	—	—
остатокъ	37,1 „	0,9371	— 0°,7

При вторичной разгонкѣ фракцій 160° — 163°, 163° — 166° и 166° — 171° получилось слѣдующее:

до 160°	1,1%
160° — 162°	43,0 „
162° — 165°	31,1 „
165° — 170°	20,5 „
выше 170°	21,0 „

Фракція 160° — 162° при охлажденіи ниже 0° замерзаетъ съ образованіемъ сложноперистыхъ кристалловъ, характерныхъ для камфена; отфильтрованные при низкой температурѣ, отжатые и перекристаллизованные изъ спирта, эти кристаллы плавятся при 48° — 50° и представляютъ собой камфенъ. Точный выходъ камфена мною еще не установленъ, такъ какъ онъ сильно колеблется въ зависимости отъ условій опыта; пока мнѣ удалось выдѣлить его въ количествѣ 6 — 7% отъ взятаго пинена, но, повидимому, выходъ этотъ можно будетъ повысить.

Другихъ индивидуумовъ изъ продукта реакціи флоридина на пиненъ я пока не выдѣлилъ; дипентенъ (или лимоненъ) здѣсь, если и образуется, то въ малыхъ количествахъ, такъ какъ изъ фракцій, кипящихъ выше 170°, удалось получить лишь ничтожное количество кристаллическаго тетрабромида. Остатокъ, кипя-

щій выше 200°, представляетъ собой, повидимому, смѣсь сескви- и политерпеновъ; это густое, темно-желтое масло, со смолистымъ запахомъ, осмоляющееся на воздухѣ; при перегонкѣ его съ перегрѣтымъ водянымъ паромъ получается маслянистый отгонъ и твердый остатокъ, чрезвычайно похожій на канифоль, но совершенно не омыляющійся, т. е. свободный отъ кислотъ.

Оставляя до будущаго сообщенія подробное обсужденіе вопроса о механизмѣ реакціи флоридина на пиненъ, я позволю себѣ уже здѣсь высказать предположеніе, что первичной реакціей является въ данномъ случаѣ, какъ и съ амиленомъ, полимеризація, вызываемая тѣмъ колоссальнымъ внутреннимъ сжатіемъ, которое сопровождаетъ собой адсорбцію; полимеризація же пинена сопровождается особенно значительнымъ выдѣленіемъ теплоты, и подъ дѣйствіемъ повышенія температуры (которое у поверхности зеренъ флоридина, конечно, не устраняется охлажденіемъ извнѣ) совершается обратный распадъ полимерныхъ частицъ на болѣе простыя, изомерныя пинену соединенія. Но совершенно непонятнымъ является тотъ фактъ, что и полимеризація пинена, и образованіе изъ него изомеровъ, изъ всѣхъ изслѣдованныхъ мною адсорбирующихъ веществъ [1]) вызывается только флоридиномъ. Такъ, при смѣшеніи пинена съ 25% кровянаго угля, причемъ вся масса послѣдняго была внесена сразу, температура повысилась лишь до 32° и пиненъ не претерпѣлъ никакихъ измѣненій. Точно также и съ глиноземомъ, который со всѣми другими изслѣдованными мною жидкостями выдѣляетъ больше теплоты, чѣмъ флоридинъ (см. табл. 1 предыдущей статьи), пиненъ развиваетъ сравнительно мало теплоты и не образуетъ ни изо-, ни полимеровъ. Такое исключительное отношеніе пинена къ флоридину тѣмъ болѣе удивительно, что съ амиленомъ наблюдается совсѣмъ иное: амиленъ полимеризуется и съ углемъ, и съ глиноземомъ, и теплота, выдѣляемая съ послѣднимъ, даже значительнѣе, чѣмъ съ флоридиномъ. Такимъ образомъ, здѣсь мы имѣемъ особенно разительный случай вліянія фактора специфичности Г формулы (2) предыдущей статьи, и, хотя между пиненомъ и флоридиномъ и не образуется никакого химическаго соединенія, мысль о дѣйствіи здѣсь остаточнаго химизма напрашивается, какъ мнѣ кажется, сама собой.

---

[1]) Испробовано было дѣйствіе угля кровяного и костяного, инфузорной земли, глинозема и искусственнаго гидросиликата, извѣстнаго подъ названіемъ тонсиля.

Опыты А. Майера и явленія изомеризаціи циклическихъ соединеній.

Н. Кижнера.

Въ 1878 году [1]) американскій физикъ Альфредъ Майеръ, профессоръ института Стевенса въ Гобокенѣ, описалъ рядъ чрезвычайно интересныхъ опытовъ надъ распредѣленіемъ подвижныхъ магнитовъ въ магнитномъ полѣ.

Эти опыты въ послѣдніе годы привлекли къ себѣ вниманіе физиковъ въ связи съ вопросомъ о строеніи атома [2]). Но опыты А. Майера представляютъ не меньшій интересъ и для химика, не только потому, что съ ними связанъ вопросъ такой первостепенной важности, какъ вопросъ о строеніи атома, но еще и потому, что эти опыты могутъ служить прекрасной механической моделью нѣкоторыхъ явленій въ области органической химіи, а именно: явленій изомеризаціи углероднаго скелета циклическихъ соединеній.

Цѣль опытовъ Майера состояла въ опредѣленіи фигуръ равновѣсія группъ подвижныхъ магнитовъ, находящихся подъ вліяніемъ неподвижнаго магнитнаго полюса. Для этой цѣли на воду пускались намагниченныя швейныя иглы, воткнутыя въ пробочные кружки, причемъ одноименные магнитные полюсы у всѣхъ иголъ были обращены въ одну сторону; благодаря этому между плавающими магнитными иглами устанавливались взаимно-отталкивательныя силы. Надъ сосудомъ съ плавающими магнитными иглами устанавливался неподвижно полосовой магнитъ и при томъ такимъ образомъ, чтобы нижній его полюсъ былъ противоположнаго знака сравнительно съ верхними полюсами плавающаго магнитныхъ иголъ. Благодаря такому расположенію полюсовъ плавающаго и неподвижнаго магнитовъ, магнитныя иглы притягивались къ одному общему центру, (т. е. къ точкѣ пересѣченія оси магнита съ поверхностью жидкости); но вслѣдствіе взаимнаго отталкиванія одноименныхъ полюсовъ магнитныя иглы располагались вокругъ общаго центра на извѣстномъ разстояніи отъ него, при которомъ уравно-

[1]) Phil. Mag. *1879*, 18. Эти опыты подробно описаны въ книгѣ проф. Риги: Современная теорія физическихъ явленій; стр. 142. Одесса, 1908 г.

[2]) См. напр., Дж. Томсонъ. Корпускулярная теорія вещества, стр. 105. Одесса, *1910*.

вѣшивались силы протяженія къ центру и взаимнаго отталкиванія иголъ. Задача, которую поставилъ себѣ А. Майеръ и сводилась къ опредѣленію конфигурацій, которыя получались изъ различнаго числа подвижныхъ магнитныхъ иголъ при данныхъ условіяхъ опыта. Число иголъ въ каждомъ опытѣ Майера измѣнялось отъ 2 до 18. Разсмотримъ только простѣйшіе случаи изъ всей серіи опытовъ А. Майера, а именно: когда число плавающихъ иголъ не превышало 7—8.

Изъ двухъ, трехъ и четырехъ магнитныхъ иголъ получались такія конфигураціи.

При большемъ числѣ плавающихъ магнитовъ получались для каждаго даннаго случая уже различныя группировки, своего рода изомерныя формы, но эти изомерныя группировки имѣютъ не одинаковую устойчивость.

Если пустить на поверхность воды 5 магнитовъ, то можно получить двѣ конфигураціи:

```
     O   O              O
1)     O         2)  O     O
     O   O             O O
```

Но изъ этихъ двухъ конфигурацій первая представляетъ неустойчивую изомерную форму: достаточно небольшого встряхиванія сосуда, чтобы она перешла въ устойчивую вторую форму.

Аналогичныя явленія наблюдаются, когда число магнитовъ въ системѣ увеличивается: получаются изомерныя группировки, но съ различной степенью устойчивости.

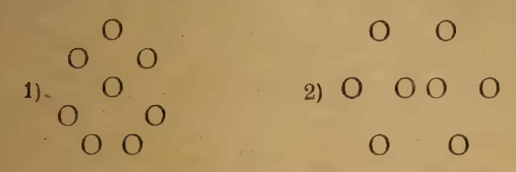
Если взять систему изъ 6 плавающихъ магнитовъ, то окажется, что и здѣсь получаются двѣ группировки, одна устойчивая, другая не устойчивая:

```
       O                   O
1)  O     O        2)  O   O   O
     O   O
       O                 O   O
  неустойчивая        устойчивая
```

Первая группировка очень легко переходитъ во вторую. Если взять группу изъ 7 магнитовъ, то устойчивая форма будетъ имѣть такой видъ:

O
O O
O
O O
O

Изъ 8 магнитовъ получаются такія конфигураціи:



Іервая конфигурація легко переходитъ во вторую, болѣе устойчи-ую форму.

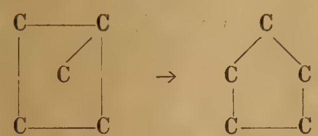
Кольцо изъ 7 магнитовъ дѣлается, однако, стойкимъ, если нутри его помѣстить 2 магнита.

Всѣ описанныя явленія, съ точки зрѣнія устойчивости той ли другой системы, происходятъ такъ въ томъ только случаѣ, сли вся система находится въ покоѣ.

Но если система будетъ находиться въ движеніи, то устойчи-ость системы можетъ сильно измѣниться сравнительно съ со-тояніемъ покоя. Такъ, напримѣръ, не устойчивое кольцо изъ магнитовъ, легко переходящее въ пятичленное кольцо съ агнитомъ въ центрѣ, становится устойчивымъ, если вся система риходитъ во вращательное движеніе съ достаточной скоростью.

Описанные опыты А. Майера представляютъ изумительное ходство съ явленіями изомеризаціи органическихъ соединеній ь замкнутымъ углероднымъ ядромъ; эти опыты даютъ намъ рямо идеальную механическую модель, которая съ поразитель-ой точностью воспроизводитъ изомерныя превращенія углерод-ыхъ колецъ.

Если на мѣсто каждаго подвижнаго магнита предъидущихъ пытовъ мы поставимъ атомъ углерода, то получимъ извѣстныя же схемы явленій изомеризаціи въ области циклическихъ соеди-эній:



ереходъ производныхъ циклобутана въ производныя циклопентана.

переходъ производныхъ циклогексана въ производны[е] циклопентана.

переходъ производныхъ циклогептана въ производны[е] циклогексана.

Но, какъ извѣстно, не во всѣхъ случаяхъ изомеризація цикли[-]ческихъ соединеній протекаетъ въ направленіи, соотвѣтствующем[ъ] даннымъ схемамъ: иногда этотъ процессъ можетъ протекать [и] въ направленіи обратномъ; такъ напр., производныя циклопен[-]тана могутъ переходить въ производныя циклогексана. Выш[е] были приведены условія, при которыхъ шестичленное кольц[о] *не переходитъ въ пятичленное*: при вращательном[ъ] движеніи всей системы шестичленное кольцо становится устойчи[-]вымъ, тогда какъ въ покоящемся состояніи оно переходитъ в[ъ] пятичленное кольцо.

Изъ этого само собою вытекаетъ выводъ, что на прочност[ь] кольца сильное вліяніе должно оказывать динамическое состояні[е] молекулы, вслѣдствіе чего можетъ измѣняться и направлені[е] изомеризаціоннаго процесса.

Джонъ Томсонъ, какъ выше было сказано, разработалъ корпус[-]кулярную теорію строенія атомовъ. Вслѣдствіе непреодолимых[ъ] трудностей, которыя представляетъ задача о распредѣленіи корпу[-]скулъ въ пространствѣ трехъ измѣреній, Томсонъ ограничилс[я] рѣшеніемъ вопроса для одного только частнаго случая, а именно когда всѣ корпускулы, составляющіе атомъ, расположены в[ъ] одной плоскости.

Томсонъ пришелъ къ [1]) заключенію, что теоретическое изслѣдо[-]ваніе этого вопроса приводитъ къ тѣмъ же результатамъ, как[ъ]

---

[1]) *Корпускулярная теорія вещества*, стр. 97.

и экспериментальное изслѣдованіе той же задачи по методу Майера съ помощью плавающихъ магнитовъ.

Такимъ образомъ, одна и та же механическая модель можетъ служить для уясненія строенія вещественныхъ категорій различнаго порядка: атомовъ и молекулъ. Изученіе строенія и превращеній сложныхъ соединеній пріобрѣтаетъ еще болѣе глубокій смыслъ: оно можетъ способствовать выясненію строенія и составныхъ элементовъ молекулъ-атомовъ.

Москва.
Мартъ 1915 г.

Изъ лабораторіи органической химіи Московскаго Техническаго Училища.

Полученіе γ-амино-производныхъ при амидированіи соединеній, содержащихъ пиридиновое ядро.

А. Е. Чичибабина.

Недавно мною и О. А. Зейде былъ описанъ общій способъ полученія амино-производныхъ пиридина и другихъ соединеній, содержащихъ пиридиновое ядро [1]), состоящій въ дѣйствіи на пиридиновыя основанія натрій-амида, при чемъ происходитъ реакція, отвѣчающая уравненію:

$$C_5H_5N + NaNH_2 = C_5H_5N—NHNa + H_2,$$

а послѣ разложенія водой получающагося натріеваго производнаго получается свободный аминопиридинъ $C_5H_4N — NH_2$.

Согласно изложеннымъ въ указанной статьѣ экспериментальнымъ даннымъ, при этой реакціи въ преобладающемъ количествѣ получаются α-производныя пиридина. Однако, для самаго пиридина, кромѣ α-аминопиридина (пиридиновое кольцо с N и группой $—NH_2$) изъ продукта реак-

1) Ж. Р. Х. О., **46**, 1216 *(1914)*.

ціи было также выдѣлено очень небольшое количество вещест

со свойствами γ-аминопиридина [1] (формула: пиридиновое кольцо с NH_2 в γ-положении, N).

Для выясненія характера реакціи амидированія представлял интереснымъ точно установить полученіе, кромѣ α-аминопрои водныхъ, также и γ-аминопроизводныхъ. Опытъ амидировані произведенный съ $\alpha\alpha_1$ диметил-пиридиномъ ($\alpha\alpha_1$-лутидиномъ), д казываетъ съ несомнѣнностью способность пиридиновыхъ осн ваній замѣщать на амино-группу также и атомъ водорода, нах дящійся въ γ-положеніи къ азоту пиридиноваго ядра. Кромѣ тог опредѣленіе платины въ хлороплатинатѣ, полученномъ изъ уп мянутаго основанія со свойствами γ-аминопиридина, дало резул татъ, отвѣчающій составу платината этого вещества.

Такимъ образомъ, теперь можно считать точно установле нымъ, что при нашей реакціи амидированія, кромѣ α-амино-пр изводныхъ, получаются также γ-аминопроизводныя пиридин Описанными раньше опытами съ симм. коллидиномъ была уж установлена неспособность β-водородовъ къ замѣщенію на амин группу въ аналогичныхъ условіяхъ.

Часть экспериментальная.

$\alpha\alpha_1$—Лутидинъ былъ полученъ перегонкой кальціевой соли пи ридинкарбоновой кислоты [2], синтезированной реакціей Гантцш изъ формалдегида съ ацетоуксуснымъ эфиромъ съ послѣдующим окисленіемъ азотной кислотой. Сырой продуктъ растворялся в соляной кислотѣ; растворъ выпаривался на водяной банѣ почт до-суха и затѣмъ разлагался щелочью и обрабатывался эфиромъ. Послѣ отгонки эфира изъ высушеннаго поташемъ и окисью барі раствора лутицинъ сполна перегонялся при 141°—142½°.

Въ реакцію амидированія было взято 21 гр. лутидина, равны объемъ толуола и 8 гр. тщательно измельченнаго натрій-амида При нагрѣваніи на банѣ изъ сплава Вуда очень слабое выдѣлені пузырьковъ газа можно было замѣтить лишь при 120° и даж при 135° оно было еще очень слабо. При 150° выдѣленіе газ

[1]) l. c., стр. 1225.

[2]) Engelmann. Lieb. Ann., **231**, 51.

ило нѣсколько быстрѣе (въ минуту выдѣлялся, приблизительно, куб. сант. газа), а при 175° газъ выдѣлялся еще втрое скорѣе. Выдѣляющійся газъ горитъ совершенно безцвѣтнымъ пламенемъ водородъ).

Черезъ 22 часа продуктъ представлялъ объемистую твердую емную массу, покрытую жидкимъ толуоломъ. Водой масса разложилась очень легко, при чемъ происходило лишь легкое разогрѣваніе. Продуктъ обработанъ кислотой; водный растворъ отдѣленъ отъ толуола, разложенъ щелочью и обработанъ эфиромъ. Эфирный растворъ основаній сушился поташемъ; эфиръ отгонялся, остатокъ былъ перегнанъ.

При перегонкѣ получено около 2 гр. непрореагировавшагося утидина, затѣмъ температура быстро поднялась выше 200° и до 290° перешло около 2 гр. вещества, при охлажденіи быстро закристаллизовывавшагося. Въ преобладающемъ количествѣ получился высоко кипящій продуктъ, главная масса котораго кипѣла между 304°—307°, а остальная часть кипѣла еще выше. Фракція 304° — 307° представляетъ густое масло, повидимому, сильно основного характера, такъ какъ оно поглощаетъ углекислоту.

Кристаллическая фракція 200°—290° была перекристаллизована изъ горячаго бензола, при чемъ выкристаллизовались иглы, мало растворимыя въ спиртѣ, растворимыя въ водѣ и горячемъ бензолѣ и трудно растворимыя въ эфирѣ и холодномъ бензолѣ. Иглы плавятся при 186°. Съ пикериновой кислотой въ алкоголѣ вещество даетъ соль, выдѣляющуюся въ иглахъ съ точкой плавленія 195°. Эти свойства съ несомнѣнностью доказываютъ, что вещество представляетъ уже раньше извѣстный и довольно хорошо изслѣдованный Марквальдомъ [1]) γ-аминолутидинъ. Чистаго аминолутидина получилось около 1 гр.

Такимъ образомъ, реакція амидированія идетъ и съ γ-водородомъ пиридиноваго ядра, хотя въ этомъ случаѣ она протекаетъ несомнѣнно гораздо труднѣе и съ худшими выходами, чѣмъ при полученіи α-производныхъ. Этимъ объясняется, что при дѣйствіи натрій-амида на пиридинъ обычно образуется лишь ничтожно малое количество γ-аминопиридина [2]). Въ настоящее время послѣдній удалось выдѣлить еще разъ. При прибавленіи хлорной платины къ солянокислому раствору этого вещества осѣлъ трудно

[1]) Ber., **27**, 1325 *(1894)*.
[2]) l. c.

растворимый въ водѣ оранжевый порошокъ хлороплатината, ко-торый былъ отфильтрованъ, промытъ водой и высушенъ.

0,1006 гр. дали 0,0327 гр. Pt или 32,50%.

По формулѣ $(C_5H_6N_2.HCl)_2PtCl_6$; требуется Pt — 32,64%.

Именно такой составъ даетъ Блюменфельдъ [1]) для хлороплатината γ-аминопиридина.

15 марта 1915 г.

Изъ технической лабораторіи Харьковскаго Университета.

О реакціи между амиленомъ и трихлоруксусной кислотою въ различныхъ растворителяхъ.

Г. Е. Тимоѳеева и Л. М. Андреасова.

Реакція между триметилэтиленомъ и трихлоруксусной кислотою, приводящая къ образованію сложнаго трихлоруксусноамиловаго эфира (третичнаго амиловаго спирта), въ простѣйшемъ случаѣ, должна протекать по схемѣ:

$$CCl_3COOH + C_5H_{10} \rightleftarrows CCl_3COOC_5H_{11} \quad (1).$$

Реація эта изучалась дважды. Нернстъ и Гоманнъ (Hohmann) [2]) изслѣдовали ее сначала безъ растворителей и нашли, что она не слѣдуетъ закону массового дѣйствія; согласованіе съ этимъ закономъ получается лишь въ томъ случаѣ, если принять, что кислота дѣйствуетъ пропорціонально квадрату концентраціи, т. е., если принять, что активными являются двойныя молекулы кислоты. Ими же впервые было испробовано вліяніе на эту реакцію также растворителей,—они примѣняли бензолъ и эфиръ; при этомъ оказалось, что въ бензолѣ реакція протекаетъ до высокаго предѣла, тогда какъ эфиръ совершенно парализуетъ ее. Наконецъ, или было найдено также, что повышеніе температуры понижаетъ предѣлъ этерификаціи.

Изслѣдованія Нернста и Гоманна были продолжены и расширены Д. П. Коноваловымъ [3]), изучавшимъ эту реакцію въ семи растворителяхъ; четыре углеводорода, два простыхъ эфира (этиловый и изоамиловый) и одинъ сложный эф.—бензойноэтиловый

---

[1]) Mon., **16**, 718.

[2]) Zeit. phys. Chem., **11**, 352 *(1893)*.

[3]) Ж. Р. Х. О., **39**, 825 *(1907)*.

Онъ подтверждаетъ сдѣланное нѣмецкими авторами наблюденіе: всѣ углеводороды оказались вліяющими сравнительно мало и притомъ однообразно, тогда какъ дѣйствіе эфировъ оказалось рѣзко понижающимъ предѣлъ этерификаціи.

Причина этого явленія лежитъ, по мнѣнію Коновалова, въ томъ, что кислота отходитъ къ растворителю, образуя съ нимъ нѣкоторое химическое соединеніе. Изъ того факта, что сложный эфиръ (бензойноэтиловый) способенъ связывать трихлоруксусную кислоту, Коноваловъ дѣлаетъ заключеніе и о самомъ характерѣ образующагося соединенія, — это будетъ „кислый эфиръ". Если это такъ, то и образующійся при реакціи (1) сложный третичный эфиръ (трихлоруксусноамиловый) долженъ обладать тѣмъ же свойствомъ — присоединять кислоту и образовать кислый эфиръ. А въ такомъ случаѣ изслѣдуемая реакція должна совершаться по схемѣ болѣе сложной, нежели приведенная выше:

$$C_5H_{10} + 2CCl_3COOH \rightleftarrows CCl_3COOC_5H_{11} \,.\, CCl_3CCOH \quad (2);$$

Этимъ и можно объяснить то, что дѣйствіе кислоты пропорціонально не первой, а второй степени ея концентраціи. Повышеніе температуры, согласно также и его опытамъ, дѣйствуетъ разрушающимъ образомъ на получающійся сложный эфиръ.

Въ настоящей статьѣ мы не будетъ подробно останавливаться на детальномъ разборѣ механизма этой реакціи, такъ какъ имѣемъ въ виду сообщить лишь качественную сторону полученныхъ результатовъ. Изученіе вліянія растворителей на ходъ химическихъ реакцій представляетъ большую важность во многихъ отношеніяхъ; мы отмѣтимъ лишь одинъ моментъ—такое изученіе способствуетъ выясненію представленія о томъ сопротивленіи, которое можетъ встрѣчать химическая реакція со стороны индифферентныхъ на первый взглядъ постороннихъ веществъ, присутствующихъ при данной реакціи.

Примемъ ли мы, что реакція совершается согласно простѣйшей схемѣ (1) или же согласно болѣе сложной (2), для *качественной* стороны дальнѣйшихъ разсужденій это предположеніе не имѣетъ существеннаго значенія. Схемы эти напишемъ такъ:

$$S + A \rightleftarrows E \text{ и } 2S + A \rightleftarrows E' \quad (1a),$$

гдѣ S — обозначаетъ кислоту, A — амиленъ и E — сложный эфиръ. Оба превращенія связаны съ измѣненіемъ числа частицъ, вслѣдствіе чего реакція этерификаціи должна зависѣть отъ объема:

$$\frac{C_1C_2}{CV}=K_1 \text{ или же } \frac{C_1C_2}{CV^2}=K_2.$$

Прибавленіе къ этой системѣ растворителей можетъ оказат двойное вліяніе.

1) Съ прибавленіемъ растворителя связано увеличеніе объем системы, а это послѣднее обстоятельство приводитъ къ смѣщенію равновѣсія въ сторону усиленія реакціи, использующей увеличеніе объема, т. е. къ движенію справа налѣво, значитъ, кт пониженію предѣла этерификаціи. Такимъ образомъ, растворители дѣйствуютъ прежде всего своимъ объемомъ, и съ этоі стороны дѣйствіе всѣхъ растворителей должно быть однообразнымъ. Дѣйствительно, какъ данныя Д. П. Коновалова [1]), относящіяся къ небольшимъ разбавленіямъ, такъ и наши, полученныя съ разбавленіями системы значительными количествами растворителей, подтверждаютъ это предположеніе (таблица 1—CS_2 C_6H_6, CCl_4).

2) Но растворитель можетъ оказаться также „активнымъ" т. е. можетъ проявить свой химизмъ по отношенію къ одному изъ реагирующихъ веществъ, напр. къ трихлоруксусной кислотѣ давая съ нею болѣе или менѣе прочное соединеніе по схемѣ:

$$S+L \rightleftarrows S' \quad (3),$$

гдѣ L означаетъ растворитель, а S'—сольватъ. Въ такомъ случаѣ прибавленіе растворителя будетъ, по отношенію къ реакціи ($1a$), равносильно уводу одного изъ продуктовъ диссоціаціи сложнаго эфира; слѣдствіемъ этого должно быть пополненіе такой убыли за счетъ разложенія нѣкоторой части готоваго сложнаго эфира, т. е. опять-таки смѣщеніе равновѣсія въ сторону пониженія предѣла этерификаціи. Здѣсь уже должно ожидать различнаго отношенія растворителей въ зависимости отъ ихъ химическаго характера. Дѣйствительно, результаты нашихъ опытовъ илюстрируютъ это.

Прежде всего слѣдуетъ отмѣтить, что растворители, имѣющіе явно основной характеръ, связывая кислоту, должны дѣйствовать на реакцію этерификаціи подавляющимъ образомъ, что мы и видимъ на самомъ дѣлѣ на примѣрѣ анилина. Съ другой стороны, весьма активнымъ, по даннымъ Нернста и Гоманна, оказался эфиръ, почему представлялось интереснымъ опредѣлить,

[1]) l. c., стр. 830.

не является ли эта „активность" общимъ свойствомъ для всѣхъ кислородныхъ растворителей, независимо отъ того, къ какому классу они относятся. На вѣроятность такого предположенія наводятъ обильно встрѣчающіяся въ литературѣ указанія на то, что для органическихъ кислородныхъ соединеній наблюдается, какъ довольно распространенное явленіе, способность давать соединенія съ кислотами, какъ неорганическими, такъ и органическими, т. е. что кислородныя соединенія можно разсматривать, какъ слабыя основанія. Причиною такого отношенія кислородныхъ соединеній признается, какъ извѣстно, переходъ кислорода въ четырехвалентный элементъ; образующіяся вслѣдствіе этого болѣе или менѣе прочныя соединенія получили, со времени работъ Колли и Тикле[1]), Байера и Виллигера[2]), а также П. И. Вальдена[3]) названіе оксоніевыхъ соединеній.

Таблица 1.

Предѣлъ реакціи въ различныхъ растворителяхъ.

Растворитель.	% образовавшагося сложнаго эфира. 25° 0,75 гр.—мол.	25° 0,38 гр.—мол.	50° 0,75 гр.—мол.	50° 0,38 гр.—мол.
CS_2	80,5	77,9	—	—
$CHCl_3$	78,0	—	—	—
C_6H_6	75,6	70,3	64,6	59,1
CCl_4	72,1	69,6	—	—
$C_6H_5NO_2$ . . .	56,8	54,2	37,5	36,2[4])
$CH_3COC_2H_5$ . .	13,8	—	—	—
CH_3COCH_3 . .	3,7	—	—	—
$C_2H_5OC_2H_5$ . .	0	—	—	—
$C_6H_5NH_2$ . . .	0	—	—	—

Поставленные нами въ этомъ направленіи опыты показали, что такая активность, повидимому, дѣйствительно представляется общимъ свойствомъ для цѣлаго ряда кислородныхъ соединеній,—

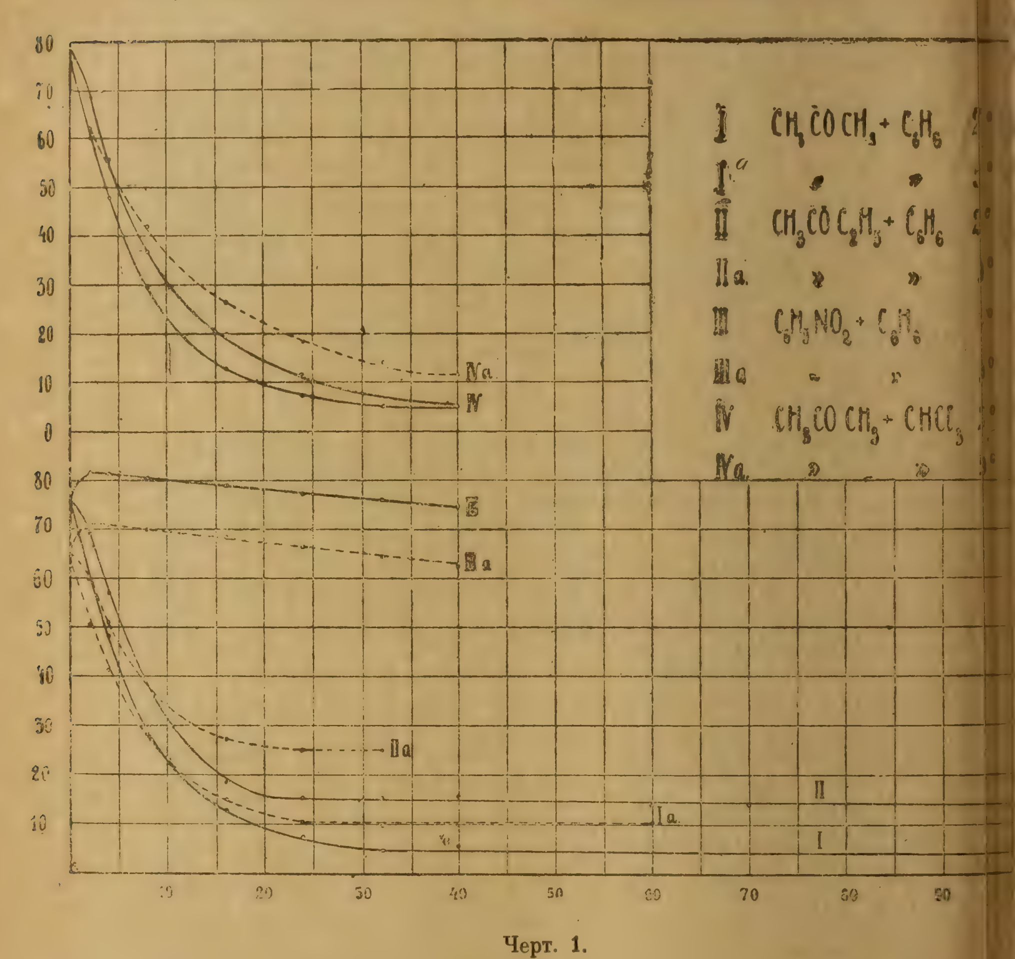
[1]) Journ. Chem. Soc., **75**, 710 *(1899)*.

[2]) Ber., **34**, 2679; 3612 *(1901)*.

[3]) Ber., **34**, 4185 *(1901)*.

[4]) Нѣкоторыя обстоятельства заставляютъ насъ думать, что въ опытахъ съ нитробензоломъ реакція, повидимому, еще не закончена.

такъ, кромѣ эфира, активными оказались: ацетонъ, метилэтилкетонъ, нитробензолъ. Что касается въ частности кетоновъ, то относительно способности ихъ присоединять трихлоруксусную кислоту указанія находятся въ работѣ Л. Д. Кобозева [1]).



Черт. 1.

Такимъ образомъ, прибавляемый растворитель отбираетъ часть кислоты, образуя съ нею соединенія; поэтому вопросъ объ изученіи реакціи (1) въ различныхъ растворителяхъ сводится къ изученію распредѣленія трихлоруксусной кислоты между амиленомъ и растворителемъ. Продукты, образующіеся при реакціи (1a) и (3), т. е. сложный эфиръ и сольватъ, обладаютъ весьма

[1]) Ж. Р. Х. О., **35**, 652 (*1903*).

различной стойкостью по отношенію къ щелочамъ: сольваты находятся въ состояніи большей или меньшей диссоціаціи, и ихъ кислота будетъ реагировать, какъ свободная кислота, тогда какъ сложный эфиръ обмыливается щелочью значительно медленнѣе. Поэтому титрованіе даетъ сумму количествъ кислоты, какъ остающейся свободною, такъ и пошедшей на образованіе сольвата.

Въ первую очередь нами была поставлена задача — выяснить вліяніе на предѣлъ реакціи количества прибавляемаго „активнаго" растворителя. При этомъ надо было поставить изученіе такъ, чтобы устранить вліяніе увеличенія объема, связаннаго съ прибавленіемъ растворителя; для этой цѣли мы пользовались слѣдующимъ пріемомъ. Брался нѣкоторый растворитель изъ „неактивныхъ", т. е. такой, который вліяетъ на предѣлъ не очень значительно (главнымъ образомъ своимъ объемомъ); къ нему прибавлялись, въ каждомъ отдѣльномъ опытѣ, все возрастающія количества активнаго растворителя, затѣмъ кислота и амиленъ въ эквивалентныхъ количествахъ, и, наконецъ, эта смѣсь разбавлялась первымъ растворителемъ до опредѣленнаго объема. Такимъ образомъ общій объемъ системы оставался однимъ и тѣмъ же во всѣхъ отдѣльнымъ опытахъ. Весьма удобнымъ растворителемъ въ этомъ отношеніи оказался бензолъ; какъ показываютъ данныя таблицы 2-ой, предѣлъ этерификаціи достигается въ немъ сравнительно быстро и затѣмъ держится безъ измѣненія.

Таблица 2.

% образовавшагося сложнаго эфира (въ бензольномъ растворѣ).

0,75 гр.—мол. кислоты и амилена въ литрѣ.		0,38 гр.—мол. кислоты и амилена въ литрѣ.
50°	25°	25°
8 дней 65,1%	10 дней 75,9%	—
15 » 64,6%	18 » 75,5%	23 дней 70,3%
23 » 64,7%	35 » 75,6%	36 » 70,3%

Опыты производились слѣдующимъ образомъ. Приготовлялся растворъ трихлоруксусной кислоты въ бензолѣ, и титрованіемъ баритомъ опредѣлялась его концентрація. Въ мѣрительную колбу вводился опредѣленный объемъ этого раствора, затѣмъ активный

растворитель, далѣе амиленъ въ количествѣ, эквивалентномъ количеству кислоты и, наконецъ, колба дополнялась до мѣтки бензоломъ. Всѣ эти вещества передъ смѣшеніемъ были нагрѣты въ термостатѣ до одной температуры. Приготовленная такимъ образомъ смѣсь разливалась пипеткою въ стеклянныя трубки, которыя запаивались и хранились въ термостатахъ. Всего изслѣдовано нами четыре пары растворителей:

бензолъ + ацетонъ,
бензолъ + метилэтилкетонъ,
бензолъ + нитробензолъ,
хлороформъ + ацетонъ.

Для каждой пары опыты велись при двухъ температурахъ: 25° и 50°. Количества кислоты и амилена были равны 0,75 гр.—мол. въ литрѣ. Данныя опытовъ собраны въ таблицахъ и, кромѣ того, представлены графически (см. діаграмму); кривыя, выражающія зависимость предѣла этерификаціи отъ количества прибавляемаго активнаго растворителя, построены такимъ образомъ, что на оси абсциссъ откладывались количества прибавляемаго растворителя, на оси же ординатъ—молекулярные проценты образовавшагося сложнаго эфира.

Таблица 3.

Смѣсь растворителей: бензолъ+ацетонъ.

°/o ацетона.	°/o образовавшаго сложнаго эфира.	
	25°	50°
0	75,6	64,6
2	60,2	50,5
4	48,2	41,2
8	29,3	28,1
16	12,8	14,9
24	7,4	10,4
32	6,8	9,8
40	5,4	9,8
60	5,4	10,4
100	3,7	—

Эти данныя показываютъ, что прибавленіе первыхъ порцій ацетона вызываетъ рѣзкое пониженіе предѣла этерификаціи для 25°, а затѣмъ, начиная примѣрно съ 25—30%, дальнѣйшее увеличеніе количества ацетона оказываетъ уже слабое вліяніе—кривая (I) переходитъ почти въ прямую; соотвѣтствующая кривая для 50° (Ia) имѣетъ, въ общемъ, тотъ же самый характеръ.

При совмѣстномъ разсмотрѣніи обѣихъ кривыхъ обнаруживается слѣдующее обстоятельство. Какъ показали опыты Нернста и Гоманна, а также Коновалова и отчасти наши, повышеніе температуры понижаетъ предѣлъ этерификаціи; на основаніи этого можно было бы ожидать, что кривая для 50° расположится ниже кривой для 25°, что мы и наблюдаемъ въ началѣ. Но затѣмъ кривыя пересѣкаются, и при большихъ концентраціяхъ ацетона для высшей температуры наблюдается также и высшій предѣлъ этерификаціи. Это обстоятельство, по нашему мнѣнію, можетъ быть объяснено слѣдующимъ образомъ. Пониженіе кривыхъ къ оси абсциссъ указываетъ на образованіе сольвата; оба образующіяся соединенія — сложный эфиръ и сольватъ — диссоціируютъ подъ вліяніемъ повышенія температуры, но съ различной легкостью: эфиръ довольно туго, сольватъ же значительно легче. Поэтому при 50°, вслѣдствіе значительнаго распаденія сольвата, въ растворъ поступаетъ излишекъ кислоты, по сравненію съ 25°, что и влечетъ за собою болѣе высокій предѣлъ для реакціи (1a), т. е. этерификаціи. Это явленіе перекрещиванія кривыхъ для 25° и 50° оказалось не единичнымъ, оно наблюдается также и для смѣсей ацетона съ метилэтилкетономъ, и ацетона съ хлороформомъ, какъ это видно изъ таблицъ 4-ой и 5-ой.

Кривыя (II и IIa) имѣютъ тотъ же самый ходъ, какъ и для предыдущей пары, только располагаются онѣ выше, указывая этимъ на то, что сольватъ, образуемый метилэтилкетономъ, менѣе стоекъ по отношенію къ температурѣ, чѣмъ для ацетона [1]).

Предыдущія пары растворителей были выбраны такъ, что отдѣльные растворители являлись индифферентными по отношенію другъ къ другу. Съ другой стороны, представляло интересъ замѣнить индифферентный бензолъ другимъ растворителемъ тоже принадлежащимъ къ группѣ „неактивныхъ“, но такимъ, который обладалъ бы болѣе или менѣе ясно выраженнымъ химизмомъ по

---

[1]) Предварительные опыты показали, что подобное же перекрещиваніе имѣетъ мѣсто также и для смѣси четыреххлористаго углерода съ ацетономъ.

отношенію къ активному ацетону; мы избрали для этой цѣли хлороформъ. Послѣдній, какъ извѣстно, даетъ соединеніе съ ацетономъ. Нѣкоторые изслѣдователи, какъ напр. Тсакалотосъ [1]), и въ данномъ случаѣ видятъ проявленіе четырехвалентности кислорода и принимаютъ для этого соединенія, равно какъ и для аналогичнаго ему, изученнаго Фриделемъ [2]) соединенія метиловаго эфира съ хлористымъ водородомъ слѣдующія формулы:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! C = O \!<\!\! \begin{matrix} H \\ CCl_3 \end{matrix} \quad \text{и} \quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! O \!<\!\! \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix},$$

признавая такимъ образомъ за хлороформомъ слабокислотныя свойства.

Таблица 4.

Смѣсь растворителей: бензолъ+метилэтилкетонъ.

°/o метилэтилкетона.	°/o образовавшагося сложнаго эфира.	
	25°	50°
0	75,6	64,6
2	69,4	60,7
4	56,9	51,0
16	18,5	27,2
24	15,3	25,1
32	15,1	25.3
40	15,9	—
60	14,1	—
70	14,1	—
100	13,8	—

Хлороформъ, образуя соединеніе съ ацетономъ, этимъ выводитъ часть послѣдняго изъ круга взаимодѣйствія при реакціи (3). Вслѣдствіе этого соотвѣтствующее количество кислоты остается не связанной въ сольватъ и используется реакціею (1а); такимъ образомъ, предѣлъ этерификаціи въ смѣси хлороформа съ ацето-

[1]) Bull. [4], **3**, 246 (*1908*).
[2]) Bull. [2], **24**, 166, 241 (*1875*).

номъ долженъ быть для всѣхъ концентрацій ацетона выше, нежели въ смѣси бензола съ ацетономъ. Графически это должно выразиться тѣмъ, что кривая для смѣси ацетона съ хлороформомъ должна расположиться выше кривой для смѣси ацетона съ бензоломъ при той же температурѣ. Соотвѣтствующія данныя приведены въ таблицѣ 5.

Таблица 5.

Смѣсь растворителей: хлороформъ+ацетонъ.

°/₀ ацетона.	°/₀ образовавшагося сложнаго эфира.	
	25°	50°
0	78,0	—
2	68,4	61,8
4	56,2	54,1
8	36,7	42,0
16	19,8	26,4
24	11,7	18,4
32	9,2	14,0
40	5,4	11,4

При сравненіи этихъ данныхъ съ данными таблицы 2, видимъ, что дѣйствительно кривыя (IV и IVa) для смѣси ацетона съ хлороформомъ располагаются выше соотвѣтствующихъ кривыхъ для смѣси ацетона съ бензоломъ [1]). Это подтверждаетъ наше предположеніе о томъ, что часть ацетона уводится изъ круга взаимодѣйствія, и такимъ образомъ понижающее дѣйствіе ацетона на этерификацію будетъ отчасти парализовано прибавленіемъ хлороформа.

Различіе исчезаетъ лишь при прибавленіи значительныхъ количествъ ацетона (около 40°/₀). Какъ и въ предшествующихъ случаяхъ, здѣсь также наблюдается явленіе перекрещиванія кривыхъ для 25° и 50°.

Наконецъ, нами была изслѣдована смѣсь бензола съ нитробензоломъ, который, хотя и оказываетъ на реакцію этерификаціи

---

[1]) Для наглядности, на діаграммѣ при кривыхъ IV и IVa повторена снизу кривая I, для смѣси бензола съ ацетономъ при 25°.

подавляющее дѣйствіе, но далеко не такое сильное, какъ кетоны (см. таблицу 1).

Поэтому можно было ожидать, что кривыя для этой смѣси будутъ значительно болѣе плоскими, если не прямолинейными. Данныя содержатся въ таблицѣ 6.

Таблица 6.

Смѣсь растворителей: бензолъ+нитробензолъ.

% нитробензола.	% образовавшагося сложнаго эфира.	
	25°	50°
0	75,6	64,6
2	81,7	70,6
4	81,4	70,6
8	80,5	70,0
16	79,0	68,5
24	77,2	66,4
32	76,1	64,4
40	74,6	62,5

Какъ видно, кривыя для этой смѣси (III и IIIa) имѣютъ совершенно иной видъ, нежели для всѣхъ разсмотрѣнныхъ смѣсей. Прежде всего бросается въ глаза слѣдующее обстоятельство. Прибавленіе первой порціи активнаго нитробензола (2%) вызываетъ не пониженіе предѣла этерификаціи по сравненію съ предѣломъ ея въ чистомъ бензолѣ, какъ этого можно было бы ожидать по аналогіи съ разсмотрѣнными только что кетонами, а наоборотъ, значительное повышеніе ея (на 6%). Кривыя имѣютъ maximum, за которымъ, соотвѣтственно прибавленію дальнѣйшихъ количествъ нитробензола, начинается пониженіе кривыхъ, при чемъ послѣднія имѣютъ видъ прямыхъ, параллельныхъ другъ другу. На основаніи имѣющагося у насъ опытнаго матеріала мы не считаемъ пока возможнымъ высказаться о причинахъ такого неожиданнаго явленія; оно требуетъ дальнѣйшаго изслѣдованія, которое и производится нами.

Харьковъ.
28 января 1915 г.

Изъ химическихъ лабораторій Императорскаго Московскаго и Императорскаго Новороссійскаго Университета.

Электропроводность и диссоціація въ растворителяхъ съ діэлектрическими постоянными до 13.

А. Н. Саханова и Я. С. Пржеборовскаго.

Однимъ изъ насъ было показано, что аномальная электролитическая диссоціація есть свойство всѣхъ растворителей съ малыми діэлектрическими постоянными, и что нормальная диссоціація въ такихъ растворителяхъ можетъ быть констатирована только при высокихъ разведеніяхъ. По мѣрѣ возрастанія діэл. пост. растворителя нормальная электролитическая диссоціація получаетъ все болѣе и болѣе преобладающее значеніе, тогда какъ аномальная диссоціація сдвигается мало-по-малу въ область весьма концентрированныхъ растворовъ [1]).

Эти явленія на кривой молекулярныхъ электропроводностей (мол. эл-сти — ординаты и разведенія — абсциссы) сказываются такимъ образомъ, что кривая образуетъ при извѣстныхъ разведеніяхъ минимумъ, сдвигающійся по мѣрѣ возрастанія діэл. пост. растворителей влѣво, въ область болѣе концентрированныхъ растворовъ.

Затѣмъ изслѣдованія П. И. Вальдена [2]) показали, что между положеніемъ минимума и между діэл. пост. растворителей существуетъ количественная зависимость, выражаемая слѣдующимъ уравненіемъ:

$$D \cdot \sqrt[3]{V} = \text{const.} \text{ (для даннаго электролита)},$$

гдѣ D обозначаетъ діэл. пост., а V — то разведеніе, при которомъ образуется минимумъ молекулярной электропроводности. Это соотношеніе было провѣрено Вальденомъ на цѣломъ рядѣ растворителей съ діэлектрическими постоянными отъ 4 до 12.

Цѣль настоящей и слѣдующей работы заключается въ продолженіи изслѣдованія одного изъ насъ о минимумахъ молеку-

---

[1]) Zeit. phys. Chem., **80**, 13 *(1912)*; **83**, 145 *(1913)*; Изслѣдованія по электропр. неводн. раств., *1913*.

[2]) Изв. Имп. Акад. Наукъ *(1913)*, 1091.

лярной электропроводности въ растворителяхъ съ болѣе высокими діэл. пост. [1]). Наша задача — показать, какъ измѣняется форма кривой молекулярной электропроводности вообще, а главное, какъ смѣщается минимумъ по мѣрѣ того, какъ діэл. пост. растворителя возрастаетъ отъ малыхъ значеній до столь высокаго, какое, напр., свойственно водѣ.

Въ качествѣ нормальнаго электролита мы взяли азотно-кислое серебро, какъ вполнѣ удобный объектъ (по своей доступности и чистотѣ) для изслѣдованія.

Какъ растворитель были примѣнены анилинъ (діэл. пост. 6,85), хинолинъ (8,9) и пиридинъ (12,56). Кромѣ того, чтобы получить растворители съ діэл. пост. 8 и 10, мы воспользовались смѣсями анилина съ пиридиномъ въ отношеніяхъ 1 объемъ пиридина на 5 об. анилина для первой смѣси (I) и 1 об. пиридина на 1 об. анилина для второй (II). Діэл. пост. для этихъ смѣсей вычисляются на основаніи формулъ Зильберштейна [2]) и Бути [3]) соотвѣтственно 8,0 и 9,7, причемъ обѣ формулы приводятъ къ одинаковымъ результатамъ.

Такимъ образомъ, мы имѣемъ слѣдующіе растворители съ соотвѣтственными діэл. пост.

Растворитель:	Діэл. пост.:
Анилинъ	6,85
Смѣсь анилина съ пиридиномъ I	8,0
Хинолинъ	8,9
Смѣсь анилина съ пиридиномъ II	9,7
Пиридинъ	12,56

За исключеніемъ хинолина, во всѣхъ этихъ растворителяхъ азотнокислое серебро растворяется чрезвычайно легко, такъ что могутъ быть получены весьма концентрированные растворы до одной граммомолекулы $AgNO_3$ на $\frac{1}{2}$ литра раствора. Въ хинолинѣ насыщенный растворъ ляписа содержитъ около граммомолекулы въ 2-хъ литрахъ.

Электропроводность всѣхъ изслѣдованныхъ растворовъ съ теченіемъ времени не измѣняется даже въ такихъ случаяхъ, когда измѣренія дѣлались спустя трое сутокъ послѣ приготовленія раствора и перваго измѣренія проводимости. Тѣмъ не

[1]) L. c.

[2]) Wied. Ann., **56**, 661 *(1895)*.

[3]) C. R., **114**, 1421 *(1892)*.

менѣе въ весьма концентрированныхъ растворахъ, особенно въ анилинѣ и хинолинѣ происходитъ нѣкоторое возстановленіе азотнокислаго серебра, причемъ металлическое серебро выдѣляется въ коллоидальномъ состояніи: растворы сначала принимаютъ розоватую окраску, а при стояніи или дальнѣйшемъ концентрированіи слабо опалесцируютъ. Конечно, количество возстановившагося серебра неизмѣримо мало по сравненію со взятой навѣской соли, почему это явленіе и не сказывается совершенно даже на электропроводности. Въ чистомъ пиридинѣ возстановленіе не имѣетъ мѣста.

Растворители были получены путемъ продолжительнаго сушенія ѣдкимъ кали (пиридинъ подвергался кипяченію съ обратно поставленнымъ холодильникомъ) и перегонки чистѣйшихъ кальбаумовскихъ препаратовъ (анилинъ изъ сульфата, пиридинъ „Кальбаумъ", хинолинъ „Кальбаумъ"). Въ то время какъ полученіе достаточно чистыхъ и свободныхъ отъ слѣдовъ влаги анилина и хинолина не представляетъ какихъ либо затрудненій, приготовить совершенно безводный пиридинъ является далеко не легкою задачей какъ вслѣдствіе близкихъ температуръ кипѣнія воды и пиридина, такъ, въ особенности, вслѣдствіе химическаго взаимодѣйствія этихъ компонентовъ съ образованіемъ довольно устойчивыхъ въ растворѣ гидратовъ [1]). Только продолжительное кипяченіе пиридина съ ѣдкимъ кали съ обратнымъ холодильникомъ можетъ устранить слѣды воды въ препаратѣ. Въ виду этого на очищеніе пиридина было обращено особенное вниманіе. Константы окончательно очищеннаго препарата оказались одинаковыми съ данными Вальдена и Центнершвера [2]). Кромѣ того нами была опредѣлена электропроводность іодистаго тетраэтиламмонія въ пиридинѣ для сравненія также съ данными этихъ авторовъ, и здѣсь совпаденіе оказалось весьма достаточнымъ. Приводимъ тѣ и другія данныя для пиридина:

	По Вальдену и Центнершверу.	По нашимъ измѣреніямъ.
Темп. кипѣнія	115°,0—115°,3	114°,5—115°,0[3]) при 773 мм.
Плотность при 25°	0,9784	0,9773
Вязкость при 25°	0,008905	0,00891
Мол. эл-сть $N(C_2H_5)_4J$ . . .	27,0 при 100 литр. 33,0 „ 200 „	28,5 при 134,7 литр.

[1]) Ср. напр., измѣренія вязкости смѣсей пиридинъ-вода: Faust, Zeit. phys. Chem., **79**, 97 *(1912)*.

[2]) Zeit. phys. Chem., **55**, 334 *(1906)*; **55**, 207 *(1906)*.

[3]) Безъ поправки на столбикъ ртути внѣ колбы.

Линкольнъ[1]) опредѣлилъ проводимости $AgNO_3$ въ пиридинѣ для довольно узкаго интервала разведеній. Наши данныя приблизительно на 4% разнятся отъ данныхъ Линкольна, что представляется вполнѣ понятнымъ, такъ какъ препаратъ пиридина Линкольна не былъ достаточно чистымъ.

Этотъ же изслѣдователь измѣрилъ также проводимость $AgNO_3$ въ хинолинѣ, причемъ согласіе между нашими данными и данными Линкольна хорошее.

Кромѣ измѣреній электропроводности дѣлались также измѣренія коэффиціентовъ внутренняго тренія для болѣе концентрированныхъ растворовъ, что даетъ возможность освободить значенія проводимостей отъ вліянія вязкости, быстро возрастающей по мѣрѣ концентрированія раствора.

Если μ — молекулярная электропроводность концентрированнаго раствора, η — его вязкость и η_0 — вязкость чистаго растворителя, то

$$M = \mu \cdot \frac{\eta}{\eta_0},$$

гдѣ M представляетъ собою корригированную на измѣненіе вязкости электропроводность, т. е. ту электропроводность, которую имѣлъ бы растворъ, если бы вязкость оставалась безъ измѣненія. Очевидно, что только такія корригированныя электропроводности сравнимы между собою [2]).

Для весьма концентрированныхъ растворовъ, вязкости которыхъ сильно отличаются отъ вязкости чистаго растворителя, такое исправленіе вязкостей только приблизительно, такъ какъ возможно, что при этихъ условіяхъ подвижность іоновъ находится не въ прямой пропорціональной зависимости отъ вязкости среды [3]). Вопросъ этотъ является предметомъ дальнѣйшаго изслѣдованія одного изъ насъ.

Измѣренія вязкостей дѣлались независимо отъ измѣреній электропроводности. Поэтому для тѣхъ разведеній, для которыхъ были измѣрены проводимости, значенія коэффиціентовъ вязкости опредѣлялись при помощи интерполяціи. Вязкости опредѣлялись по методу Оствальда въ термостатѣ со стеклянными стѣнками. Поправки Хаченбаха не вводились.

Всѣ измѣренія какъ электропроводности, такъ и вязкости, были сдѣланы при 25° (± 0,05),

---

[1]) Journ. Phys. Chem., **3**, 471 *(1899)*.

[2]) Сахановъ, l. c.

[3]) Washburn. Journ. Amer. Chem. Soc., **33**, 1469 *(1911)*.

Данныя измѣреній находятся въ слѣдующей таблицѣ 1, причемъ значенія электропроводностей даны въ обратныхъ омахъ.

ТАБЛИЦА 1.

I. $AgNO_3$ въ анилинѣ.

Плотность и вязкость растворовъ.

Процент. $AgNO_3$.	Развед. въ литр.	Плотность.	Вязкость.
0,00	∞	1,017	0,0370
1,87	8,78	1,032	0,0426
3,02	5,38	1,044	0,0459
6,08	2,60	1,074	0,0600
10,21	1,49	1,116	0,0896

Электропроводность растворовъ.

Развед. въ литр.	Мол. эл-сть.	Отнош. $\eta : \eta_0$.	Мол. эл-сть $M = \mu \cdot \frac{\eta}{\eta_0}$.
186,6	0,37	1,00	0,37
112,9	0,33	1,00	0,33
53,4	0,32 (минимумъ)	1,02	0,33 (миним.)
32,6	0,34	1,03	0,35
26,38	0,36	1,04	0,37
18,35	0,39	1,06	0,41
10,41	0,64	1,10	0,70
6,76	0,85	1,19	1,01
3,24	1,54	1,46	2,25
1,560	1,96	2,33	4,57
0,911	1,57	—	—
0,570	0,76	—	—
0,543	0,62	—	—

II. $AgNO_3$ въ смѣси анилина (4 объема) съ пиридиномъ (1 об.).

Плотность и вязкость растворовъ.

Проц. $AgNO_3$.	Развед. въ литр.	Плотность.	Вязкость.
0,00	∞	1,0112	0,0273
3,72	4,369	1,046	0,0357
7,31	2,151	1,081	0,04765
18,29	0,7745	1,200	0,1437

Болѣе концентрированные растворы $AgNO_3$ въ этомъ растворителѣ настолько вязки, что не вытекаютъ изъ вискозиметра Оствальда при обыкновенномъ діаметрѣ капилляра.

Электропроводность растворовъ.

Развед. въ литр.	Мол. эл-сть.	Отнош. $\eta : \eta_0$.	Мол. эл-сть M.
253,4	4,39	1,00	4,39
61,3	3,77	1,02	3,85
47,9	3,72 (минимумъ)	1,02	3,79 (миним.)
27,3	3,81	1,04	3,96
15,6	4,13	1,07	4,42
7,52	4,89	1,16	5,67
3,58	5,53	1,40	7,35
1,712	4,96	2,05	10,2
0,774	2,47	5,3	13,0

III. $AgNO_3$ въ хинолинѣ.

Плотность и вязкость растворовъ.

Проц. $AgNO_3$.	Развед. въ литр.	Плотность.	Вязкость.
0,00	∞	1,0905	0,0338
1,40	11,00	1,105	0,0393
2,81	5,40	1,119	0,0465
5,92	2,49	1,152	0,0692

Электропроводность растворовъ.

Развед. въ литр.	Мол. эл-сть.	Отнош. $\eta : \eta_0$.	Мол. эл-сть M.
2,404	2,08	2,08	4,33
3,48	2,37	1,64	3,89
4,78	2,56	1,41	3,61
7,17	2,62 (перегибъ)	1,24	3,17
13,51	2,61	1,11	2,90
35,73	2,73	1,03	2,81 (миним.)
92,65	3,05	1,01	3,08

IV. $AgNO_3$ въ смѣси анилина (1 объемъ) съ пиридиномъ (1 об).

Плотность и вязкость растворовъ.

Проц. $AgNO_3$.	Развед. въ литр.	Плотность.	Вязкость.
0,00	∞	1,001	0,01858
4,063	4,023	1,040	0,0246
10,67	1,438	1,108	0,0406
17,74	0,804	1,192	0,0818
29,40	0,4315	1,340	0,386

Электропроводность растворовъ.

Развед. въ литр.	Мол. эл-сть.	Отнош. $\eta : \eta_0$.	Мол. эл-сть M.
220,4	14,86	1,00	14,9
62,10	11,76	1,01	11,9
35,85	11,06	1,03	11,4 (миним.)
16,09	10,79	1,06	11,4
8,37	10,92 (перегиб.)	1,13	12,3
3,83	10,94	1,34	14,7
1,736	9,26	1,92	17,8
0,804	5,15	4,38	22,6
0,431	1,365	20,8	28,4

V. $AgNO_3$ въ пиридинѣ.

Плотность и вязкость растворовъ.

Проц. $AgNO_3$.	Развед. въ литр.	Плотность.	Вязкость.
0,00	∞	0,9773	0,00891
4,044	4,129	1,018	0,01104
9,59	1,680	1,055	0,01345
14,88	1,012	1,129	0,0205
26,07	0,5095	1,280	0,0567

Электропроводность растворовъ.

Развед. въ литр.	Мол. эл-сть.	Отнош. $\eta : \eta_0$.	Мол. эл-сть *M*.
175,7	41,6	1,00	41,6
89,26	36,6	1,00	36,6
57,10	33,8	1,00	33,8
23,56	30,0	1,02	30,6
15,46	28,7	1,05	30,1 (миним.)
6,37	26,7	1,14	30,4
3,98	25,2	1,22	30,7
2,04	22,3	1,44	32,1
1,25	18,18	1,92	34,9
0,945	15,62	2,48	38,7
0,572	8,89	4,96	44,1

Данныя тиблицы ясно показываютъ прежде всего, какое значеніе имѣютъ поправки на вязкость для правильной характеристики электролитической диссоціаціи въ растворителяхъ съ не слишкомъ малыми діэлектрическими постоянными (9 — 12).

Только въ анилинѣ и въ первой смѣси анилина съ пиридиномъ, т. е. въ растворителяхъ съ діэл. пост. до 8, кривая молекулярныхъ электропроводностей образуетъ рѣзко выраженный минимумъ. Аномальная диссоціація выражена чрезвычайно рѣзко. Исправленіе эл.-стей на вязкость здѣсь только увеличиваетъ степень возрастанія мол. эл.-сти съ концентраціей.

Во второй смѣси анилина съ пиридиномъ и въ хинолинѣ образованіе минимума едва можетъ быть констатировано. Здѣсь кривая образуетъ только перегибъ. Исправленіе эл.-стей на измѣненіе вязкости, какъ видно изъ таблицы, совершенно мѣняетъ картину: получается хорошо выраженная въ концентрированныхъ растворахъ аномальная электролитическая диссоціація.

Въ растворителѣ съ еще болѣе высокой діэл.-пост. (12,56) — въ пиридинѣ—кривая мол. эл.-сти имѣетъ уже видимо нормальный характеръ. Однако, исправленіе электропроводностей на измѣненіе вязкости открываетъ и здѣсь довольно

рѣзко выраженную аномальную электролитическую диссоціацію. Раньше однимъ изъ насъ было уже показано, что и нѣкоторымъ другимъ электролитамъ (NH_4J) въ пиридинѣ также свойственно скрытое аномальное измѣненіе электропроводности съ разведеніемъ.

Общій характеръ кривыхъ вполнѣ согласуется съ тѣми положеніями, которыя были установлены однимъ изъ насъ [1]). Аномальная диссоціація выражена тѣмъ болѣе рѣзко, чѣмъ меньше діэл. пост. Точно также самая быстрота увеличенія мол. эл-сти съ концентраціей — $\frac{d\mu}{dc}$ или $\frac{dM}{dc}$ тѣмъ больше, чѣмъ ниже діэл. пост. По мѣрѣ возрастанія послѣдней аномальная диссоціація и минимумъ мол. эл.-сти сдвигаются все болѣе и болѣе въ область концентрированныхъ растворовъ.

Положеніе минимумовъ вполнѣ согласно съ написаннымъ выше уравненіемъ Вальдена, какъ показываетъ слѣдующая таблица 2, въ которой даны вмѣстѣ съ діэл. пост. тѣ разведенія — V_m, при которыхъ исправленная на вязкость молекулярная электропроводность образуетъ минимумъ:

ТАБЛИЦА 2.

	Діэл. п. — D.	Разв. — V_m.	Конст. $= D \cdot \sqrt[3]{V_m}$
Анилинъ.	6,85	80	29,5
Смѣсь анилина съ пиридиномъ I	8,0	50	29,5
Хинолинъ	8,9	45	31,7
Смѣсь анилина съ пиридиномъ II. . . .	9,7	35	31,7
Пиридинъ	12,56	15	31,0

Весьма важно отмѣтить, что согласіе съ уравненіемъ Вальдена получается только въ томъ случаѣ, если молекулярныя электропроводности исправить указаннымъ образомъ на измѣненіе вязкости.

Въ весьма концентрированныхъ растворахъ въ анилинѣ и въ первой смѣси анилина съ пиридиномъ азотнокислое серебро образуетъ рѣзко выраженные максимумы молекулярной электропроводности (непосредственно измѣренной, безъ поправки).

Во второй смѣси названныхъ компонентовъ и въ хинолинѣ максимумы выражены довольно слабо, такъ какъ кривая обра-

---

[1]) L. c.

зуетъ почти перегибъ съ едва замѣтными максимумомъ и минимумомъ. Какъ видно изъ таблицы, положеніе максимума смѣщается отъ анилина къ хинолину и смѣси II въ область болѣе разведенныхъ растворовъ.

Эти данныя имѣютъ значеніе для рѣшенія вопроса, поставленнаго Вальденомъ въ цитированной уже статьѣ, относительно максимумовъ молекулярной электропроводности. Для многихъ электролитовъ эти максимумы лежатъ при разведеніяхъ, близкихъ къ одному литру, и Вальденъ поэтому выставилъ какъ общее правило, что максимумы мол. эл.-сти, независимо отъ индивидуальности электролита и растворителя, образуются въ нормальныхъ (или близкихъ къ этой концентраціи) растворахъ.

Наше изслѣдованіе показываетъ, что, напротивъ, положеніе максимумовъ мол. эл-сти зависитъ отъ индивидуальности растворителя. Если къ полученнымъ нами даннымъ присовокупить данныя относительно электропроводности также $AgNO_3$ въ амиламинѣ [1]) и въ метиламинѣ [2]), то получаемъ слѣдующую таблицу, въ которой вмѣстѣ съ діэл. пост. растворители значатся тѣ разведенія, при которыхъ $AgNO_3$ даетъ максимумъ мол. эл-сти:

ТАБЛИЦА 3.

	Діэл. пост.	Развед., отвѣчающее максим. мол. эл-сти.
Амиламинъ	4,5	1,0 литр.
Анилинъ	6,85	1,5 „
Смѣсь анилина съ пиридиномъ I.	8,0	3,6 „
Хинолинъ	8,9	7,0 „
Смѣсь анилина съ пиридиномъ II.	9,7	4 — 8 „
Метиламинъ	10	2 „

Какъ показываетъ эта таблица, разведенія, отвѣчающія максимумамъ, измѣняются въ широкихъ предѣлахъ и находятся въ довольно опредѣленной зависимости отъ діэл. пост. растворителя. Максимумы мол. эл-сти для $AgNO_3$ въ изслѣдованныхъ растворителяхъ исчезаютъ при введеніи поправокъ на измѣненіе вязкости, такъ что кривыя исправленныхъ мол. эл-стей *M* непрерывно поднимаются съ концентраціей, что ясно видно изъ таблицы измѣреній. Поэтому образованіе максимумовъ мол. эл-сти есть слѣдствіе чрезвычайнаго прироста вязкости растворовъ съ кон-

[1]) Kahlenberg and Ruhoff. Journ. Phys. Chem., **7**, 254 *(1903)*.

[2]) Franklin and Gibbs. Journ. Amer. Chem. Soc., **29**, 1389 *(1907)*.

центраціей, болѣе чѣмъ компенсирующаго одновременное увеличеніе диссоціаціи электролита. Такія отношенія свойственны всѣмъ бинарнымъ, сильно диссоцирующимъ электролитамъ [1]).

Если принять во вниманіе, что мол. эл-сть при аномальной диссоціаціи выростаетъ тѣмъ болѣе быстро, чѣмъ меньше діэл. пост. растворителя, то дѣлается понятнымъ найденный нами фактъ — именно, что максимумы мол. эл-сти по мѣрѣ того, какъ уменшается діэл. пост., смѣщаются въ сторону болѣе концентрированныхъ растворовъ.

Въ пиридинѣ, а тѣмъ болѣе въ растворителяхъ съ болѣе высокими діэл. пост. сильно диссоцирующіе электролиты максимумовъ мол. эл-сти не образуютъ. Напротивъ, болѣе слабые электролиты часто даютъ максимумы и въ растворителяхъ съ высокими діэл. пост.

Вязкость растворовъ $AgNO_3$ въ изслѣдованныхъ растворителяхъ, какъ видно изъ таблицы, чрезвычайно быстро растетъ съ концентраціей. Это явленіе свойственно вообще всѣмъ электролитамъ въ растворителяхъ съ невысокими діэл. пост., которые и въ этомъ отношеніи представляютъ много своеобразнаго съ водою — этимъ типичнымъ растворителемъ съ высокой діэл. пост. Какъ извѣстно, вязкость водныхъ растворовъ сравнительно мало увеличивается съ концентраціей для однѣхъ солей, а для другихъ даже понижается.

Выводы.

1. Молекулярная электропроводность $AgNO_3$ въ растворителяхъ съ діэл. пост. до 8 образуетъ минимумы при извѣстныхъ разведеніяхъ, до которыхъ происходитъ уменьшеніе мол. эл-сти съ разведеніемъ.

2. Мол. эл-сть $AgNO_3$ въ растворителяхъ съ діэл. пост. 8 — 10 образуетъ перегибъ кривой, т. е. весьма слабо выраженную аномалію.

3. Мол. эл-сть $AgNO_3$ въ растворителяхъ съ діэл. пост. выше 10 измѣняется съ разведеніемъ видимо нормально, но эта нормальность лишь кажущаяся, такъ какъ аномальная диссоціація маскируется сильнымъ возрастаніемъ вязкости растворовъ.

4. Корригированныя на измѣненіе вязкости мол. эл-сти въ растворителяхъ съ діэл. пост. выше 8 даютъ типичную кривую съ минимумомъ.

---

[1]) Ср. Сахановъ. Ж. Р. Х. О., **46**, 1653 *(1914)*.

5. Форма кривой корригированной мол. эл-сти находится въ тѣсной зависимости отъ величины діэл. пост. растворителя.

6. Положеніе минимумовъ мол. эл-сти вполнѣ подчиняется соотношенію Вальдена, но при условіи корригированія значеній мол. эл-сти на измѣненіе вязкости.

7. Мол. эл-сть $AgNO_3$ въ растворителяхъ съ діэл. пост. до 10 образуетъ въ концентрированныхъ растворахъ максимумъ.

8. Положеніе максимума измѣняется для разныхъ растворителей въ довольно широкихъ предѣлахъ и находится въ зависимости отъ діэл. пост. послѣднихъ.

Одесса.
Мартъ 1915 г.

Изъ лабораторіи неорганической химіи Императорскаго Новороссійскаго Университета.

Электропроводность и диссоціація въ растворителяхъ съ діэлектрическими постоянными 13—80.

А. Н. Саханова и А. І. Рабиновича.

Настоящая работа имѣетъ цѣлью изслѣдованіе вязкости и электропроводности концентрированныхъ растворовъ нормальнаго электролита—азотнокислаго серебра въ растворителяхъ съ діэлектрическими постоянными отъ 13 до 82. Въ качествѣ таковыхъ были выбраны: метахлоранилинъ, ацетонитрилъ, вода, смѣсь, пиридина (2 объема) и ацетонитрила (1 объемъ) и смѣсь ацетонитрила (1 объемъ) и воды (1 объемъ).

Не имѣя возможности измѣрить діэл. пост. двухъ послѣднихъ смѣсей, мы вычисляли ихъ по уравненіямъ Зильберштейна и Бути и брали среднее изъ двухъ полученныхъ чиселъ, вычисленныхъ по этимъ двумъ уравненіямъ. Хотя уравненія Зильберштейна и Бути примѣнимы, строго говоря, только къ смѣсямъ неассоціированныхъ жидкостей, однако, и въ случаяхъ смѣсей жидкостей, ассоціированныхъ (напр. вода и ацетонъ, ацетонъ и бензолъ) [1]) получается довольно хорошее согласіе опыта и вычисленія. Въ

---

[1]) Drude. Zeit. phys. Chem., 23, 267 (*1897*); Wied. Ann., **64**, 131 (*1898*) Drud. Ann., **8**, 1336 (*1902*). Philip. Zeit. phys. Chem., **24**, 18 (*1897*); Coolidge Wied. Ann., **69**, 125 (*1899*).

виду того, что въ однихъ случаяхъ даетъ лучшее согласіе уравненіе Бути, а въ другихъ — Зильберштейна, мы вычисляемъ діэл. пост. нашихъ смѣсей по обоимъ уравненіямъ и беремъ среднее. Какъ показываетъ табличка, разница между значеніями діэл. пост., вычисленными по обѣимъ формуламъ, не велика, если принять во вниманіе, что и непосредственныя измѣренія діэл. пост. часто приводятъ къ цифрамъ, разнящимся между собою до 2 — 5%.

	Діэл. пост. по Бути.	Діэл. пост. по Зильб.	Среднее.
Смѣсь пиридина и ацетонитрила. . .	19,1	20,3	19,7
Смѣсь ацетонитрила и воды	61,0	58,4	59,7

Такимъ образомъ, мы изслѣдуемъ слѣдующіе растворители:

Растворитель:	Діэл. пост.:
Метахлоранилинъ	13,35
Смѣсь 2 об. пиридина и 1 об. ацетонитрила . . .	19,7
Ацетонитрилъ	35,8
Смѣсь 1 об. ацетонитрила и 1 об. воды	59,7
Вода	81,0

Если къ этимъ растворителямъ присовокупить тѣ растворители, о которыхъ была рѣчь въ статьѣ первой, съ діэл. пост. 6,8—12,6, то очевидно, что составляется полная картина электролитической диссоціаціи нормальнаго электролита—азотнокислаго серебра въ цѣломъ рядѣ растворителей, начиная отъ анилина съ весьма низкой діэл. пост. и кончая водою съ весьма высокой діэл. пост.

Въ метахлоранилинѣ Вальденомъ [1]) была измѣрена электропроводность іодистаго тетрапропиламмонія. Въ ацетонитрилѣ Дютуа и Фридрихъ [2]) наряду съ нѣкоторыми другими электролитами опредѣлили проводимость $AgNO_3$ при разведеніяхъ отъ 8 до 256 литровъ. Наши данныя хорошо согласуются съ данными этихъ двухъ авторовъ (выраженными въ ртутныхъ единицахъ).

Объ очищеніи пиридина сказано въ статьѣ первой. Метахлоранилинъ „Кальбаумъ" подвергался сушенію ѣдкимъ кали и перегонялся въ вакуумѣ. Его константы: т. кип. 117°,5—118°,0 при 20 мм. (по Вальдену 80° при 1 мм.), плотность при 25°—1,2122 и коэффиціентъ вязкости—0,03495 (по Вальдену 0,0353).

Ацетонитрилъ былъ полученъ путемъ перегонки надъ фосфорнымъ ангидридомъ Кальбаумовскаго препарата. Его темпера-

[1]) Zeit. phys. Chem., **78**, 257 (*1911*).

[2]) Bull. (3), **19**, 321 (*1898*).

тура кипѣнія 81°,0 при 760 мм., плотность при 25°—0,7775 (по Вальдену 0,7791 и 0,7780), вязкость при 25° — 0,00359 почти совпадаетъ съ одной цифрой Вальдена.

Именно для двухъ полученныхъ препаратовъ ацетонитрила Вальденъ нашелъ довольно различные коэффиціенты внутренняго тренія — 0,00346 и 0,00357, не смотря на близкія значенія плотностей.

Только въ метахлоранилинѣ происходитъ слабое возстановленіе $AgNO_3$, не оказывающее, однако, вліянія на электропроводность. Въ другихъ растворителяхъ возстановленіе не имѣетъ мѣста. Для всѣхъ растворовъ электропроводность съ теченіемъ времени не измѣняется.

Въ нижеслѣдующей таблицѣ 1 содержатся полученныя данныя для плотностей, вязкостей и электропроводностей (въ обратныхъ омахъ) изслѣдованныхъ растворовъ. При вычисленіи вязкостей для воды были приняты данныя Торпе и Редтера. Температура всѣхъ измѣреній 25° (± 0,05). Электропроводность выражена въ обратныхъ омахъ.

ТАБЛИЦА 1.

VI. $AgNO_3$ въ мета-хлоранилинѣ (уд. эл-сть — $5,10^{-8}$).

Плотность и вязкость растворовъ.

Проц. $AgNO_3$.	Развед. въ литрахъ.	Плотность.	Вязкость.
0,00	∞	1,2122	0,03495
0,079	176,8	1,213	0,0352
0,186	75,26	1,215	0,0357
0,507	27,54	1,217	0,0367
1,176	11,80	1,225	0,0392
3,088	4,421	1,245	0,0483
7,89	1,660	1,298	0,0918

Электропроводность растворовъ.

Развед. въ литр.	Мол. эл-сть.	Отнош. $\eta : \eta_0$.	Мол. эл-сть *M*.
176,8	1,57	1,007	1,58
75,26	1,12	1,02	1,14
27,54	0,805	1,05	0,844
11,80	0,694	1,12	0,779 (миним.)
4,421	0,683	1,38	0,945
1,660	0,605	2,63	1,59

VII. $AgNO_3$ въ смѣси ацетонитрила (1 объемъ) и пиридина (2 об.).

Удѣльная электропр. растворителя — $1{,}5 \cdot 10^{-6}$.

Плотность и вязкость растворовъ.

Проц. $AgNO_3$.	Развед. въ литр.	Плотность.	Вязкость.
0,00	∞	0,9108	0,00581
5,05	5,55	0,947	0,00684
9,17	1,866	0,993	0,00831
16,41	0,964	1,074	0,0127
29,04	0,473	1,237	0,0300

Электропроводность растворовъ.

Развед. въ литр.	Мол. эл-сть.	Отнош. $\eta : \eta_0$.	Мол. эл-сть *M*.
263,8	85,1	1,00	85,1
18,02	61,2	1,02	62,5
13,30	57,6	1,03	59,4
5,54	48,3	1,10	53,1
2,27	36,7	1,29	47,3 (миним.)
1,866	33,2	1,43	47,5
0,964	23,96	2,19	50,2
0,473	10,27	5,16	53,0

VIII. $AgNO_3$ въ ацетонитрилѣ.

Удѣльная электр. ацетонитрила $1{,}2 \times 10^{-6}$.

Плотность и вязкость растворовъ.

Проц. $AgNO_3$.	Развед. въ литр.	Плотность.	Вязкость.
0,00	∞	0,7775	0,00359
4,80	4.35	0,814	0,00409
14,07	1,351	0,893	0,00524
31,91	0,488	1,092	0,01046
56,93	0,194	1,541	0,0648

Электропроводность растворовъ.

Развед. въ литр.	Мол. эл-сть.	Отнош. $\eta : \eta_0$.	Мол. эл-сть *M*.
61,8	113,0	1,0	113,0
31,9	93,6	1,0	93,6
8,70	61,25	1,10	67,4
3.73	44,20	1,17	51,7
1,630	31,80	1,40	44,5
1,076	26,00	1,60	41,6 (миним.)
0,593	19,30	2,30	44,4
0,359	13,70	4,60	63,0
0,294	11,50	6,20	71,0
0,194	6,56	18,0	118,0

IX. $AgNO_3$ въ смѣси ацетонитрила (1 объемъ) и воды (1 объемъ).

Плотность и вязкость растворовъ.

Проц. $AgNO_3$.	Развед. въ литр.	Плотность.	Вязкость.
0,00	∞	0,9057	0,00803
8,11	2,195	0,954	0,00905
15,78	1,030	1,045	0,01128
17,02	0,940	1,062	0,01164
20,57	0,750	1,101	0,01259
29,76	0,4690	1,217	0,01679
49,07	0,2262	1,530	0,0285
70,08	0,1149	2,111	0,0582

Электропроводность растворовъ.

Развед. въ литр.	Мол. эл-сть.	Отнош. $\eta : \eta_0$.	Мол. эл-сть M.
46,93	98,2	1,0	98,2
13,25	89,7	1,0	89,7
7,70	84,7	1,02	85,0
3,511	76,9	1,07	82,4
1,644	65,6	1,23	80,7
0,883	53,1	1,48	78,5 (миним.)
0,5468	42,3	1,87	78,9
0,3699	32,73	2,45	80,2
0,2034	20,52	3,93	80,6
0,1149	12,36	7,24	89,6

X. $AgNO_3$ въ водѣ (весьма концентр. растворы).

Плотность и вязкость растворовъ.

Проц. $AgNO_3$.	Развед. въ литр.	Плотность.	Вязкость.
0,00	∞	0,9971	0,00891
20,04	0,7128	1,1920	0,00990
34,32	0,3587	1,3803	0,01134
49,81	0,2061	1,6548	0,01451
67,38	0,1182	2,1335	0,02439

Электропроводность растворовъ.

Развед. въ литр.	Мол. эл-сть.	Отнош. $\eta : \eta_0$.	Мол. эл-сть M.
0,7128	71,27	1,11	79,11
0,3587	56,88	1,27	72,24
0,2061	43,84	1,63	71,46 (миним.)
0,1182	20,52	2,74	80,88

Какъ показываетъ таблица, молекулярная электропроводность азотнокислаго серебра въ изслѣдованныхъ растворителяхъ съ діэл. пост. 13 — 81 уменьшается непрерывно съ концентраціей. Однако это явленіе для концентрированныхъ растворовъ обу-

словливается сильнымъ возрастаніемъ вязкости по мѣрѣ увеличенія концентраціи подобно тому, какъ это было показано для пиридина въ статьѣ первой. Послѣ внесенія соотвѣтствующихъ поправокъ на измѣненіе вязкости молекулярная электропроводность $AgNO_3$ при извѣстныхъ разведеніяхъ образуетъ минимумы, особенно рѣзко выраженные для метахлоранилина и изслѣдованной смѣси пиридина съ ацетонитриломъ.

Также какъ и для растворителей съ болѣе низкими діэл. пост., эти минимумы смѣщаются по мѣрѣ увеличенія діэл. пост. въ область все болѣе и болѣе концентрированныхъ растворовъ. Интересно сопоставить всѣ полученныя данныя относительно минимумовъ мол. электропроводности для $AgNO_3$ въ изученныхъ растворителяхъ, начиная отъ бензиламина [1] и кончая водою (таб. 2).

ТАБЛИЦА 2.

Растворитель.	Діэл. пост.	Развед., при кот. образ. минимумъ мол. эл.
Бензиламинъ	5,2	> 80 литр.
Анилинъ	6,85	80 „
Смѣсь анил. и пирид. I	8,0	50 „
Хинолинъ	8,9	45 „
Смѣсь анил. и пирид. II	9,7	35 „
Пиридинъ	12,56	15 „
Метахлоранилинъ	13,35	12 „
Смѣсь пирид. и ацетонитр.	19,7	3 „
Ацетонитрилъ	35,8	1 „
Смѣсь ацетонитр. и воды	59,7	0,7 „
Вода	81,0	0,2 „

Въ водѣ минимумъ мол. электропроводности для $AgNO_3$ едва можетъ быть констатированъ въ области весьма высокихъ концентрацій. По мѣрѣ паденія діэл. пост. минимумы дѣлаются все болѣе и болѣе отчетливыми, перемѣщаясь въ сторону все большихъ и большихъ разведеній. Наконецъ въ бензиламинѣ, минимумъ не былъ констатированъ, но уже по той причинѣ, что онъ лежитъ при слишкомъ высокомъ разведеніи, при которомъ электропроводность въ данномъ растворителѣ черезчуръ мала, чтобы быть точно опредѣленной. Фиг. 1 также показываетъ смѣщеніе минимумовъ для нѣкоторыхъ растворителей.

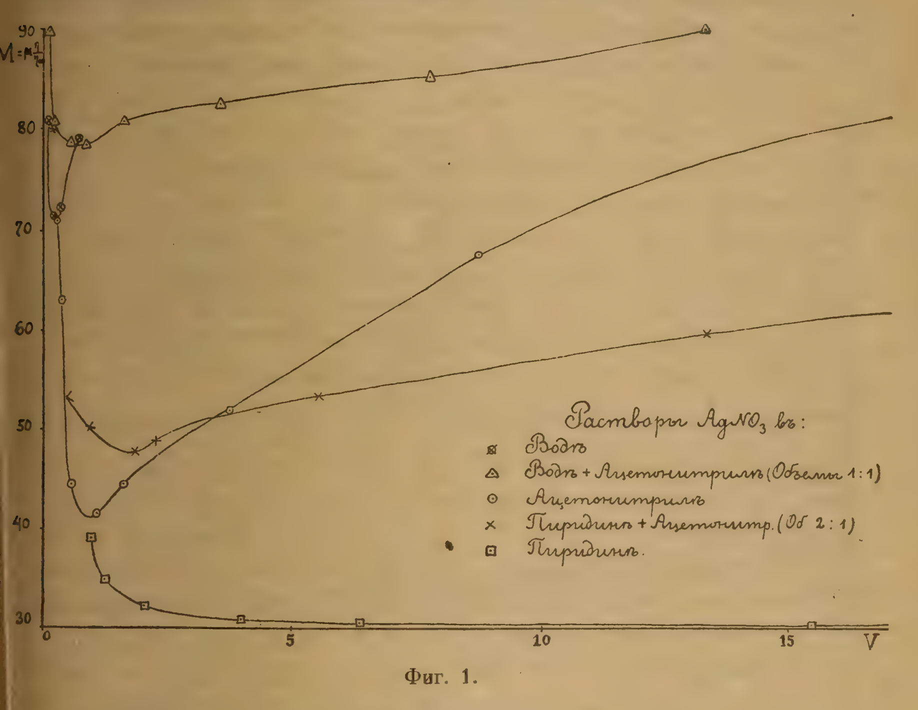
Весьма интересенъ вопросъ о приложимости къ изслѣдованнымъ растворителямъ уравненія Вальдена.

---

[1]) Сахановъ и Пржеборовскій. Ж. Р. Х. О., **46**, 88 *(1914)*.

$D \cdot \sqrt[3]{V_m} = \text{const.}$ для даннаго электролита въ разныхъ растворителяхъ при чемъ D — обозначаетъ діэл. пост. растворителя и V_m — то разведеніе, при которомъ мол. электропроводность, исправленная на измѣненіе вязкости (См. первую статью), достигаетъ минимума.

Въ нижеслѣдующей таблицѣ 3 находятся значенія этихъ константъ для изслѣдованныхъ растворителей.



Фиг. 1.

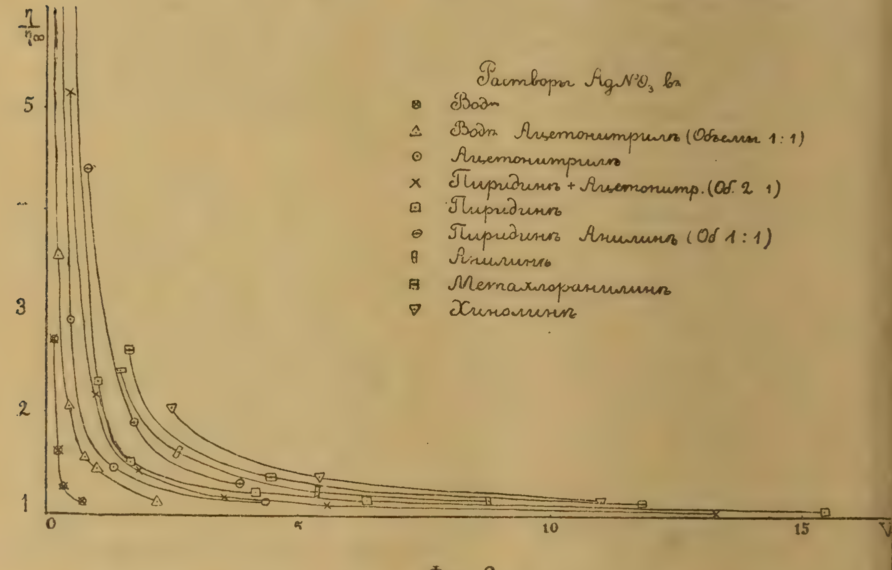
ТАБЛИЦА 3.

Растворитель.	Діэл. пост.	Разв. V_m.	$D\sqrt[3]{V_m}$
Метахлоранилинъ	13,35	12	30,6
Смѣсь пирид. и ацетонитр. . .	19,7	3	28,4
Ацетонитрилъ	35,8	1,0	35,8
Смѣсь ацетонитр. и воды . . .	59,7	0,7	53,0
Вода.	81	0,2	47,4

Если принять во вниманіе, что значеніе константы для $AgNO_3$ въ растворителяхъ, разсмотрѣнныхъ въ первой статьѣ, было въ среднемъ 31,1; далѣе, что вычисленіе діэл. пост. для смѣсей по правиламъ Зильберштейна и Бути только приближенно, то полу-

чается выводъ, что уравненіе Вальдена, отнесенное къ исправленнымъ на измѣненіе вязкости проводимостямъ вполнѣ приложимо къ первымъ тремъ растворителямъ: метахлоранилину, смѣси пиридина и ацетонитрила и ацетонитрилу, т. е. къ растворителямъ съ діэлектрическими постоянными до 35.

Для смѣси ацетонитрила и воды и для воды уже наблюдаются отклоненія отъ уравненія Вальдена, хотя и здѣсь измѣненіе константы не такъ велико, какъ можно было ожидать, и достигаетъ не болѣе 50%. Слѣдуетъ отмѣтить также, что поправки на вяз-



Фиг 2.

кость для концентрированныхъ растворовъ только приблизительны. По этому въ тѣхъ случаяхъ, когда минимумъ лежитъ при чрезвычайно высокихъ концентраціяхъ (напр., вода), его положеніе не можетъ быть опредѣлено съ достаточной точностью. Возможно что отклоненія двухъ послѣднихъ растворителей отъ уравненія Вальдена обусловливаются именно этимъ обстоятельствомъ.

Весьма правильное и постепенное смѣщеніе минимумовъ мол. эл-сти въ сторону все болѣе и болѣе концентрированныхъ растворовъ по мѣрѣ роста діэлектрической постоянной растворителя приводитъ къ заключенію, что во всѣхъ растворителяхъ минимумы мол. эл-сти и постепенное возрастаніе мол. эл-сти съ концентраціей обусловливается одной и той же причиной. Съ точки

зрѣнія гипотезы проводящихъ токъ комплексовъ [1]) такое заключеніе представляется весьма правдоподобнымъ. Если аномальная диссоціація обусловливается образованіемъ хорошо диссоціирующихъ на іоны комплексовъ, то естественно, что въ растворителяхъ съ высокими діэл. пост. образованіе такихъ комплексовъ можетъ имѣть мѣсто только въ очень концентрированныхъ растворахъ.

Кривыя вязкостей растворовъ (разведенія—абсциссы и вязкости—ординаты) имѣютъ чрезвычайно характерный видъ. Въ общемъ эти кривыя напоминаютъ кривыя аномальныхъ молекулярныхъ электропроводностей съ той только разницей, что для послѣднихъ поднятіе кривой по мѣрѣ приближенія къ оси ординатъ происходитъ не такъ быстро, какъ для вязкости.

Чтобы помѣстить для сравненія кривыя вязкостей всѣхъ растворовъ на одномъ чертежѣ, мы беремъ за ординаты не абсолютныя значенія вязкостей растворовъ, но ихъ отношенія къ вязкости чистаго растворителя, т. е. величины $\eta : \eta_0$. Такимъ образомъ фиг. 2 даетъ кривыя измѣненія $\eta : \eta_0$ въ зависимости отъ разведенія для всѣхъ растворовъ $AgNO_3$ въ изслѣдованныхъ растворителяхъ съ діэл. пост. 6,85—81. Чертежъ показываетъ, что величина производной $-\frac{d\eta/\eta_0}{dV}$ зависитъ отъ природы растворителя. Такъ, для растворовъ $AgNO_3$ въ водѣ вязкость сравнительно мало возрастаетъ съ концентраціей; для того же электролита въ анилинѣ, напротивъ, очень сильно. По мѣрѣ разведенія разница между растворителями постепенно уменьшается. Въ таблицѣ 4 заключаются изслѣдованные растворители вмѣстѣ съ соотвѣтствующими діэл. пост. и молекулярными объемами. Въ послѣднемъ столбцѣ находится отношеніе $\eta : \eta_0$ для разведенія около 2,5 литровъ на грм.-мол. $AgNO_3$.

ТАБЛИЦА 4.

Растворитель.	Діэл. пост.	Мол. об.	Отнош. $\eta : \eta_0$ для 2,5 литр.
Анилинъ	6,85	91	1,63
Смѣсь анил. и пирид. I	8,0	—	1,60
Хинолинъ	8,9	110	2,07
Смѣсь анил. и пирид. II	9,7	—	1,50
Пиридинъ	12,6	77	1,35
Метахлоранилинъ	13,3	105	2,00
Смѣсь пирид. и ацетонитр.	19,7	—	1,27
Ацетонитрилъ	35,8	89	1,25
Смѣсь ацетонитр. и воды	59,7	—	1,15
Вода	81,0	63	1,03

[1]) Сахановъ, l. c., первой статьи.

Какъ показываетъ таблица 4 и фиг. 2, степень возрастанія вязкости съ концентраціей для изслѣдованнаго электролита зависитъ, повидимому, преимущественно отъ двухъ факторовъ: отъ діэлектрической постоянной и отъ молекулярнаго объема растворителя. Замѣтимъ, что при вычисленіи молекулярныхъ объемовъ ассоціированныхъ жидкостей — воды и ацетинитрила — мы умножаемъ частное, полученное отъ дѣленія простѣйшаго молекулярнаго вѣса, на факторъ ассоціаціи — 3,5 для воды и 1,7 для ацетонитрила. Одинъ изъ насъ (А. І. Рабиновичъ) изслѣдуетъ этотъ вопросъ болѣе детально въ недалекомъ будущемъ.

Далѣе данныя этой и предыдущей статей даютъ возможность сдѣлать одинъ фундаментальный выводъ, имѣющій весьма большое значеніе для всей теоріи электролитической диссоціаціи— выводъ, уже отчасти формулированный однимъ изъ насъ [1]).

Молекулярная электропроводность водныхъ растворовъ электролитовъ непрерывно уменьшается съ концентраціей, приближаясь, видимо, къ нулю какъ предѣлу. Такъ какъ степень диссоціаціи пропорціональна мол. эл-сти, то естественно такой же выводъ было сдѣлать и относительно электролитической диссоціаціи растворенныхъ солей. Этотъ выводъ и лежитъ въ основѣ широко распространеннаго взгляда, что соль при раствореніи распадается на іоны, т. е. въ предположеніи, что соль, какъ таковая, недиссоціирована.

Между тѣмъ данныя, заключающіяся въ этой и предыдущей статьѣ, ясно показываетъ, что непрерывное уменьшеніе мол. эл-сти въ концентрированныхъ растворахъ по мѣрѣ возрастанія концентраціи электролита обусловливается чрезмѣрнымъ ростомъ вязкости такихъ растворовъ, затемняющимъ дѣйствительное теченіе явленія. При введеніи соотвѣтствующихъ приблизительныхъ поправокъ на измѣненіе вязкости оказывается, что корригированныя такимъ образомъ мол. эл-сти изслѣдованнаго нормальнаго электролита—$AgNO_3$ въ разныхъ растворителяхъ достигаютъ при извѣстныхъ концентраціяхъ минимума, за которымъ (при дальнѣйшемъ концентрированіи раствора) начинается уже увеличеніе мол. эл-сти съ концентраціей, аномальная электролитическая диссоціація.

Слѣдовательно, электролитическая диссоціація такихъ электролитовъ, какъ $AgNO_3$, по мѣрѣ

---

[1]) Сахановъ. Ж. Р. Х. О., **46**, 1652 *(1914)*.

концентрированія раствора стремится не къ нулю, но къ нѣкоторому предѣльному значенію. Поэтому такія соли, какъ $AgNO_3$, и въ индивидуальномъ состояніи (количество растворителя равно нулю) должны быть диссоціированы на іоны [1]).

Такъ какъ мол. эл-сть азотнокислаго серебра въ водѣ при разведеніи, соотвѣтствующемъ минимуму мол. эл-сти, весьма значительна по своей абсолютной величинѣ, и такъ какъ при дальнѣйшемъ концентрированіи диссоціація еще возрастаетъ, то едва ли можно сомнѣваться въ томъ, что диссоціація азотнокислаго серебра и другихъ солей такого типа въ индивидуальномъ состояніи весьма значительна. Вѣроятно, что степень этой диссоціаціи такого же порядка, какъ и водныхъ растворовъ средней концентраціи. Если же въ растворителяхъ съ малыми діэл. пост. степень диссоціаціи $AgNO_3$ при минимальномъ значеніи мол. эл-сти очень невелика (приблиз. 10%), то въ такихъ растворителяхъ послѣ минимума мол. эл-сть и диссоціація чрезвычайно быстро возрастаютъ съ концентраціей, такъ что и явленія проводимости въ растворителяхъ съ малыми діэл. пост. указываютъ на значительную диссоціацію индивидуальныхъ солей.

Вмѣстѣ съ тѣмъ изученіе проводимости концентрированныхъ растворовъ пріобрѣтаетъ особенное значеніе, такъ какъ, естественно, такіе растворы являются единственнымъ звеномъ, соединяющимъ электрохимію растворовъ съ электрохиміей индивидуальныхъ солей, какъ кристаллическихъ, такъ и расплавленныхъ.

Такимъ образомъ, соли типа $AgNO_3$ значительно іонизированы и въ индивидуальномъ состояніи. Отсюда вытекаетъ неправильность ходячаго представленія о томъ, что соли при растворенiи распадаются на іоны.

Процессъ растворенія только измѣняетъ уже имѣющуюся диссоціацію соли въ ту или другую сторону (т. е. увеличивая или уменьшая) въ зависимости отъ діэлектрическихъ свойствъ растворителя и отъ измѣненій въ электрической упругости растворенія іоновъ, которыя можетъ вызвать процессъ растворенія или сольватаціи.

Такое воззрѣніе на процессъ электролитической диссоціаціи

---

[1]) Эта гипотеза подробнѣе будетъ обоснована и развита въ имѣющей появиться въ скоромъ времени статьѣ одного изъ насъ.

совершенно согласуется съ общимъ характеромъ растворенія бинарныхъ электролитовъ типа $AgNO_3$, сопровождающагося нѣкоторымъ замѣщеніемъ теплоты. Этотъ тепловой эффектъ, очевидно, соотвѣтствуетъ только возрастанію кинетической энергіи іоновъ и недиссоціированныхъ молекулъ.

Все сказанное относится, конечно, только къ такъ называемымъ нормальнымъ электролитамъ, тогда какъ процессъ растворенія такихъ электролитовъ какъ кислоты и соли двухатомныхъ, а тѣмъ болѣе трехъ и четырехатомныхъ металловъ, возможно, сопровождается болѣе значительными измѣненіями въ состояніи молекулы соли. Вопросъ этотъ является предметомъ дальнѣйшаго изслѣдованія въ нашей лабораторіи.

Выводы.

1. Молекулярная электропроводность $AgNO_3$ въ растворителяхъ съ діэл. пост. свыше 10 измѣняется съ разведеніемъ видимо нормально до самыхъ концентрированныхъ растворовъ.

2. При введеніи поправокъ на измѣненіе вязкости мол. эл-сть въ такихъ растворителяхъ образуетъ минимумы, смѣщающіеся по мѣрѣ возрастанія діэл. пост. въ область все болѣе и болѣе концентрированныхъ растворовъ.

3. Уравненіе Вальдена относительно минимумовъ примѣнимо къ растворителямъ съ діэл. пост. до 35, тогда какъ для растворителей съ болѣе высокими діэл. пост. (выше 35) наблюдаются отклоненія.

4. Ходъ молекулярной электропроводности въ весьма концентрированныхъ растворахъ въ связи съ измѣненіями вязкости приводитъ къ весьма важному выводу, что бинарныя соли типа $AgNO_3$ сильно іонизированы въ индивидуальномъ состояніи при обыкновенной температурѣ.

5. Поэтому процессъ растворенія не вызываетъ распаденія соли на іоны, какъ принимается въ учебникахъ, но только смѣщаетъ равновѣсіе между іонами и недиссоціированными молекулами въ ту или другую сторону въ зависимости отъ діэлектрическихъ свойствъ растворителя и отъ измѣненій въ электросродствахъ іоновъ подъ вліяніемъ возможной сольватаціи.

Одесса.
Мартъ 1915 г.

Изъ химической лабораторіи Петроградскаго Политехническаго Института Императора Петра Великаго.

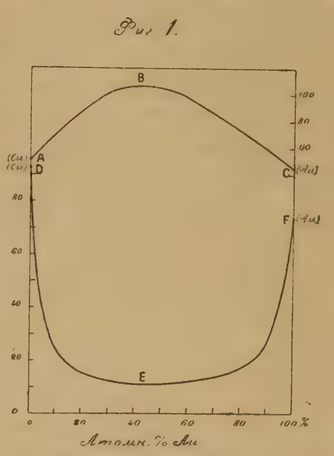
Превращенія въ сплавахъ золота и мѣди.

Н. Курнакова, С. Жемчужнаго и М. Засѣдателева.

Сплавы золота и мѣди представляютъ типичный примѣръ изоморфной смѣси двухъ металловъ во всѣхъ пропорціяхъ. Это заключеніе получено на основаніи цѣлаго ряда изслѣдованій надъ діаграммами плавкости [1]), микроструктуры, электропроводности [2]), твердости [3]) и др. свойствъ.

Первоначальныя измѣренія твердости были произведены надъ литыми образцами по склерометрическому методу, т. е. посредствомъ опредѣленія ширины черты, которая проводилась на поверхности шлифа алмазнымъ остріемъ при нѣкоторой постоянной нагрузкѣ. Наблюденная такимъ образомъ діаграмма твердости представляла непрерывную кривую съ максимумомъ около 45—50% ат. Au, характернымъ для непрерывной изоморфной смѣси. Діаграмма твердости *ABC* и обратная ей кривая электропроводности *DEF* изоброжены на фиг. 1. Впослѣдствіи, благопріятные результаты, полученные въ лабораторіи общей химіи Петроградскаго Политехническаго Института при количественномъ изслѣдованіи твердости различныхъ веществъ по методу Бринеля, дали поводъ примѣнить этотъ чувствительный пріемъ и для мѣднозолотыхъ сплавовъ. Предварительныя измѣренія М. Сенковскаго подтвердили существованіе громаднаго максимума твердости (до 200 кг/мм^2) около 50% ат. Au, но обнаружили общій видъ діаграммы, несогласный съ теоретической формой, свойственной одному ряду

Фиг. 1.



---

[1]) Н. Курнаковъ и С. Жемчужный. Ж. Р. Х. О., **38**, 1048 *(1906)*; **39**, 211 *(1907)*; Zeit. anorg. Chem., **54**, 162 *(1907)*.

[2]) Mathiessen. Pogg. Ann., **100**, 190 *(1861)*.

[3]) Н. Курнаковъ и С. Жемчужный. Ж. Р. Х. О., **40**, 1067 *(1908)*; Zeit. anorg. Chem., **60**, 18 *(1908)*.

твердыхъ растворовъ. Здѣсь можно было предположить комплексъ кривыхъ, указывавшихъ на болѣе сложную химическую природу мѣднозолотыхъ сплавовъ, чѣмъ это до сихъ поръ принималось.

Руководствуясь этими соображеніями, мы предприняли новыя систематическія изслѣдованія, какъ кривыхъ охлажденія, такъ и микроструктуры, твердости, электропроводности отожженныхъ и закаленныхъ сплавовъ. Совмѣстнымъ и планомѣрнымъ примѣненіемъ этихъ методовъ удалось установить, что непрерывная изоморфная смѣсь мѣди съ золотомъ или α-растворъ является устойчивымъ только до температуръ 367,3° (при 50% ат. Au) и 370,8° (при 25,0% ат. Au). Ниже этихъ переходныхъ точекъ наблюдается распаденіе изоморфной смѣси съ выдѣленіемъ опредѣленныхъ соединеній CuAu и Cu_3Au, образующихъ твердые растворы съ избыткомъ своихъ компонентовъ. Наблюдавшійся до сихъ поръ *простѣйшій видъ* діаграммъ электропроводности и твердости, представленныхъ на фиг. 1, соотвѣтствуетъ непрерывному α-твердому раствору золота и мѣди, который не успѣлъ разложиться при остываніи литого сплава. Процессъ превращенія этого раствора съ выдѣленіемъ названныхъ новыхъ фазъ требуетъ довольно продолжительнаго времени и надлежащей закалкой можетъ быть въ значительной степени задержанъ.

Болѣе детальное изслѣдованіе вліянія закалки и отжига на сплавъ съ атомнымъ отношеніемъ Cu : Au = 1 : 1 (50% ат. Au) обнаружило интересныя различія въ свойствахъ α-твердаго раствора и аурида CuAu, являющагося продуктомъ превращенія при температурахъ ниже 370,8°. Въ то время какъ α-растворъ представляется сравнительно мягкимъ и пластическимъ веществомъ, которое прокатывается и вытягивается въ проволоку, ауридъ CuAu обладаетъ большой твердостью и хрупкостью, вслѣдствіе чего операціи прокатки и волоченія къ нему не примѣнимы. Такимъ образомъ, для сплава въ 50% ат. Au (75,62% вѣс. Au) процессы закалки и отжига имѣютъ обратное вліяніе на свойства твердаго тѣла, по сравненію со многими другими металлами. Отжигъ даетъ здѣсь болѣе твердый и хрупкій продуктъ, чѣмъ вещество, полученное при закалкѣ.

Сообразно примѣненнымъ методамъ физико-химическаго анализа, наше изслѣдованіе распадается на слѣдующія части:

Глава I. Термическій анализъ и микроструктура.

Глава II. Изслѣдованіе электропроводности.

Глава III. Твердость по методу Бринеля.

Глава I.

Термическій анализъ и микроструктура.

1. Приготовленіе сплавовъ и термическій анализъ. Матеріалами для полученія сплавовъ служили электролитическая мѣдь отъ Кальбаума и золото Петроградскаго Монетнаго Двора 999,6—999,8 пробы. Въ золотѣ Монетнаго Двора изъ примѣсей находится главнымъ образомъ серебро, но въ очень незначительномъ количествѣ. Вслѣдствіе неимѣнія въ нашемъ распоряженіи достаточнаго количества золота, пришлось пользоваться также золотомъ, извлеченнымъ изъ золотомѣдныхъ сплавовъ, уже бывшихъ въ работѣ.

Электролитическая мѣдь, примѣнявшаяся при приготовленіи сплавовъ, предварительно освобождалась отъ закиси мѣди путемъ дразненія расплавленнаго въ угольномъ тиглѣ металла сухими древесными палочками. Опредѣленная навѣска обоихъ металловъ сплавлялась въ графитовомъ тиглѣ подъ слоемъ хлористаго барія, который предохранялъ мѣдь отъ окисленія. Операція сплавленія золота и мѣди велась такимъ образомъ, что въ тигель съ расплавленнымъ хлористымъ баріемъ попеременно забрасывались маленькими кусками оба металла и содержимое тигля при этомъ тщательно перемѣшивалось или угольнымъ стерженькомъ, или фарфоровой палочкой. Какъ показало особое изслѣдованіе, составъ сплава при такомъ способѣ приготовленія, вслѣдствіе летучести металловъ, измѣняется не болѣе, чѣмъ на 0,2%—0,25%. Въ отдѣльныхъ случаяхъ составъ провѣрялся анализомъ.

Такъ какъ діаграмма плавкости мѣднозолотыхъ сплавовъ была уже ранѣе опредѣлена въ нашей лабораторіи [1]), то при настоящей работѣ главное вниманіе обращалось на термическія превращенія въ твердомъ состояніи. Предварительно приготовленный сплавъ помѣщался въ графитовый тигель Моргана, который въ свою очередь вставлялся въ другой, болѣе объемистый, глиняный тигель, причемъ какъ тотъ, такъ и другой обматывались азбестовымъ шнуромъ. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ для замедленія охлажденія два названныхъ тигля помѣщали въ третій, глиняный или графитовый тигель. Обмазывая послѣдній азбестомъ и прогрѣвая предварительно въ газовой печи Флетчера, можно было довести

[1]) Н. Курнаковъ и С. Жемчужный. Ж. Р. Х. О., **39**, 211 *(1907)*; Zeit. anorg. Chem., **54**, 149 *(1907)*.

продолжительность охлажденія до $2^1/_4$ часовъ. Опытъ показалъ, что при такихъ условіяхъ получались ясныя указанія на превращенія въ твердомъ состояніи въ изслѣдуемомъ интервалѣ, даже для сплавовъ бѣдныхъ золотомъ (23—25% ат. Au). Расплавленіе производилось въ криптольной печи при силѣ тока въ 15 — 20 амперъ. Для предохраненія отъ окисленія металлъ засыпался угольнымъ порошкомъ. Послѣ нанесенія 3—4-хъ кривыхъ охлажденія оставшіеся слитки взвѣшивались; опредѣленія вѣса при этомъ показали, что угаръ металловъ за время опытовъ не превышаетъ 0,20 — 0,25 гр. на 100 гр. общаго вѣса. Для полученія болѣе отчетливыхъ остановокъ на кривыхъ охлажденія общій вѣсъ слитка доходилъ до 175 гр.

Автоматическая запись кривыхъ охлажденія была осуществлена при помощи регистрирующаго пирометра [1]). Передъ началомъ каждаго изслѣдованія производилась градуировка прибора; для чего на свѣточувствительную бумагу наносились основныя линіи, которыми служили кривыя охлажденія олова (232°), цинка (419°), сурьмы (631°), серебра (961°) и золота (1063°).

При болѣе высокихъ температурахъ чувствительность гальванометра уменьшалась введеніемъ дополнительнаго сопротивленія въ цѣпь термоэлемента такимъ образомъ, чтобы 1 мм. шкалы отвѣчалъ 3,76°; въ области низкихъ температуръ чувствительность повышалась настолько, что 1 мм. шкалы = 1,7—1,9°. При послѣднихъ условіяхъ записываніе кривыхъ охлажденія велось по достиженіи въ тиглѣ примѣрно температуры 420° — 430°; въ этотъ моментъ барабанъ пирометра пускался въ ходъ и включался источникъ свѣта.

Результаты термическихъ наблюденій помѣщены въ таблицѣ 1 и изображены графически на фиг. 2.

Въ таблицѣ 1 не приведены полученныя нами величины для температуръ кристаллязаціи жидкихъ сплавовъ, такъ какъ онѣ согласуются съ опубликованными ранѣе данными [2]); пользуясь послѣдними, на фиг. 2 нанесены непрерывныя кривыя $ALML_1B$ и $ASMS_1B$ начальныхъ и конечныхъ температуръ затвердѣванія α-изоморфной смѣси мѣди съ золотомъ.

Особый интересъ представляютъ двѣ, наблюдаемыхъ впервые,

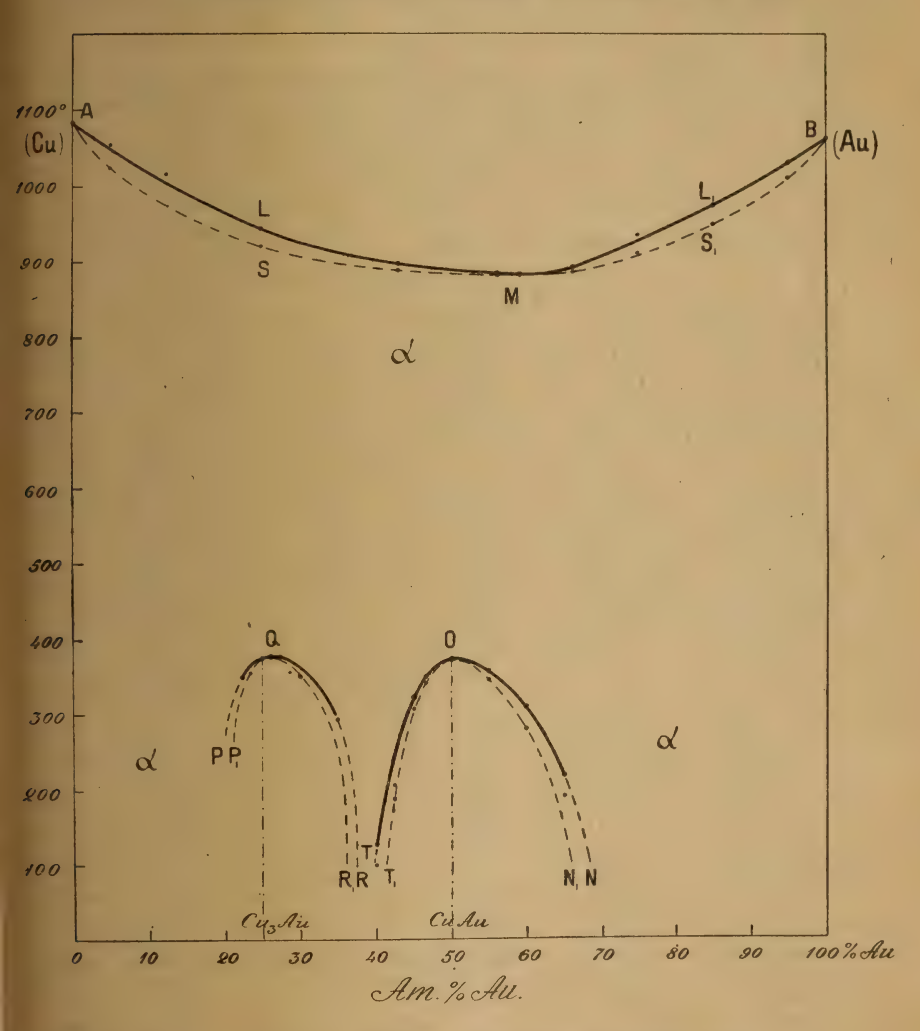
---

[1]) Н. Курнаковъ. Ж. Р. Х. О., *(1904)*, **36**, 841; Zeit. anorg. Chem., **42** 184 *(1904)*.

[2]) Н. Курнаковъ и С. Жемчужный. Ж. Р. Х. О., **39**, 657 *(1907)*; Zeit. anorg. Chem., **54**, 149 *(1907)*.

отдѣльныхъ вѣтви PQR и TON съ максимумами Q (370,8°, ок. 25% ат. Au) и O (367,3°, 50% ат. Au). Эти кривыя указываютъ начальныя температуры интерваловъ распаденія α-изоморфной

Фиг. 2. ТЕРМИЧЕСКАЯ ДІАГРАММА СИСТЕМЫ Cu-Au.



смѣси золота и мѣди въ двухъ областяхъ концентрацій:

1) 22,5—35% ат. Au.

2) 40—65% „ „

Продуктами распаденія въ первой области является соединеніе—

трехмѣдный ауридъ Cu_3Au (Tricuproaurid), во второй — мѣдный ауридъ CuAu (Cuproaurid).

Характеръ остановокъ въ твердомъ состоянiи на кривыхъ охлажденiя въ первой и второй области рѣзко отличается другъ отъ друга. Въ то время, какъ въ сплавахъ 2-й области (40—65%

Таблица 1.

Температуры превращенiй мѣдно-золотыхъ сплавовъ въ твердомъ состоянiи.

Атомные прценты.		Вѣсовые проценты.		Температуры начала превращенiй въ твердомъ состоянiи.
Золота.	Мѣди.	Золота.	Мѣди.	
15,0	85,0	35,38	64,62	—
17,5	82,5	39,69	60,31	—
20,0	80,0	43,68	56,32	—
22,5	77,5	47,39	52,61	—
»	»	»	»	353,6°
23,75	76,25	49,14	50,86	356,4
25,0	75,0	50,84	49,16	370,8
26,25	73,75	52,47	47,53	370,8
27,5	72,5	54,06	45,94	370,8
28,75	71,25	55,59	44,41	354,9
30,0	70,0	57,07	42,93	342,1
»	»	»	»	357,7
31,09	68,91	58,33	41,67	—
32,5	67,5	59,90	40,10	—
35,0	65,0	62,55	37,45	293,9
37,5	62,5	65,05	34,95	—
40,0	60,0	67,41	32,59	—
40,0	60,0	67,41	32,59	124,8
42,5	57,5	69,63	30,37	203,8
45,0	55,0	71,74	28,26	325,9
47,0	53,0	73,34	26,66	349,4
50,0	50,0	75,62	24,38	367,3
55,0	45,0	79,13	20,87	349,4
59,5	40,5	82,01	17,99	314,0
65,0	35,0	85,21	14,79	217,0

ат. Au) наблюдаются довольно значительные скачки вслѣдствіе явленій переохлажденія, кривыя первой области (22,5—35% ат. Au) имѣютъ волнистыя остановки, распредѣленныя въ довольно значительныхъ температурныхъ интервалахъ. Послѣднее обстоятельство сильно затрудняетъ опредѣленіе какъ верхней, такъ и нижней границъ процесса, происходящаго въ твердомъ состояніи. Если нанести на діаграмму (фиг. 2) конечныя температуры превращенія, то получаются нижнія вѣтви P_1QR_1 и T_1ON_1, которыя свидѣтельствуютъ о томъ, что соединенія Cu_3Au и CuAu выдѣляются въ видѣ фазъ перемѣннаго состава, т. е. даютъ твердые растворы съ избытками своихъ компонентовъ.

Какъ видно, разрывы въ сплошности твердой фазы при распаденіи α-раствора съ образованіемъ мѣдныхъ ауридовъ Cu_3Au и CuAu являются незначительными.

Такимъ образомъ, при обыкновенной температурѣ въ сплавахъ золота и мѣди существуютъ три рода твердыхъ фазъ перемѣннаго состава:

а) первоначальная изоморфная смѣсь золота и мѣди или α-растворъ, которому принадлежатъ концентраціи 0—22,5% и 65—100% ат. Au;

в) два опредѣленныхъ аурида Cu_3Au и CuAu, образующихъ твердые растворы съ избыткомъ своихъ компонентовъ (19—32% ат. Au и 43—66% ат. Au). При высокихъ температурахъ твердая система состоитъ только изъ одной α-фазы. Образованіе соединеній CuAu и Cu_3Au начинается при переходныхъ точкахъ, соотвѣтствующихъ 367,3° и 370,8°.

2. Микроструктура. Изученіе строенія сплавовъ подъ микроскопомъ подтверждаетъ тѣ заключенія, которыя были сдѣланы на основаніи кривыхъ охлажденія. Нужно замѣтить, что процессъ травленія шлифовъ представляетъ здѣсь нѣкоторыя затрудненія. Дѣйствію крѣпкой азотной кислоты поддаются только сплавы бѣдные золотомъ, съ содержаніемъ не болѣе 20% ат. Au. Растворомъ хлорнаго желѣза въ соляной кислотѣ также не удалось получить хорошихъ результатовъ. Лучше всего операцію травленія слѣдуетъ производить посредствомъ концентрированной царской водки или въ соляной кислотѣ при помощи гальваническаго тока [1]). Въ послѣднемъ случаѣ можно легче регулировать вытравленіе шлифовъ и получать болѣе тонкіе рисунки.

---

[1]) Le Chatelier. Contribution à l'étude des alliages. *1901*, 426.

Вслѣдствіе превращеній, совершающихся въ твердомъ состояніи, микроструктура для большинства изъ сплавовъ наблюдалась на двухъ образцахъ: 1) быстро охлажденномъ (закаленномъ) и 2) отожженномъ при надлежащей температурѣ. Сплавы подвергались закалкѣ послѣ предварительнаго полнаго отжига. Для этой цѣли въ фарфоровую трубку электрической печи сопротивленія насыпался угольный порошокъ. Когда температура въ печи становилась равной 800°—820°, въ печь закладывались 3 или 4 шлифа. Тамъ они выдерживались около двухъ часовъ, а затѣмъ изъ печи быстро выбрасывались въ ледяную воду.

Микроструктура всѣхъ закаленныхъ сплавовъ является совершенно одинаковой. Образцы ея представлены на рисункахъ №№ 4, 6, табл. I и №№ 8, 10, табл. II, на которыхъ изображены микрофотографіи шлифовъ съ 45%, 59% и 55% и 70% ат. золота. Препаратъ № 4 протравленъ царской водкой; рисунки №№ 6, 8 и 10 получены при помощи гальваническаго тока. Всѣ шлифы представляютъ картину однороднаго α-твердаго раствора, кристаллизующагося въ формѣ полиэдровъ, ограниченныхъ очень тонкими линіями, безъ всякихъ промежутковъ.

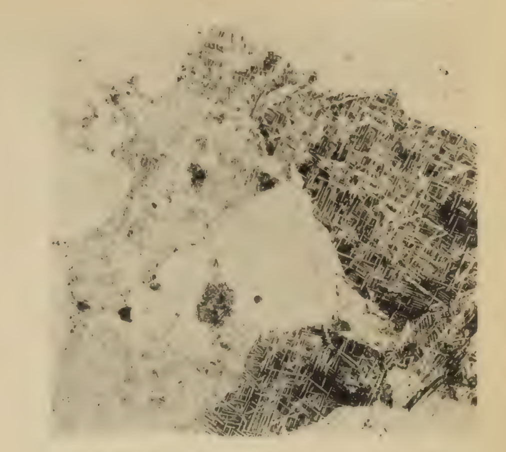
Послѣ отжига строеніе совершенно мѣняется; съ особенною наглядностью это обнаруживается на области концентрацій 40—65% ат. Au, гдѣ происходитъ распаденіе α-раствора съ образованіемъ новой твердой фазы перемѣннаго состава, принадлежащей одномѣдному ауриду CuAu. Кристаллизація этого вещества видна на отожженныхъ препаратахъ №№ 2, 3, 5 таб. I, и №№ 7, 9, табл. II въ формѣ характерныхъ параллельнослоистыхъ, двойниковыхъ образованій. Отдѣльные слои иногда взаимно пересѣкаются подъ угломъ, напоминая Видманштетовы фигуры метеорнаго желѣза.

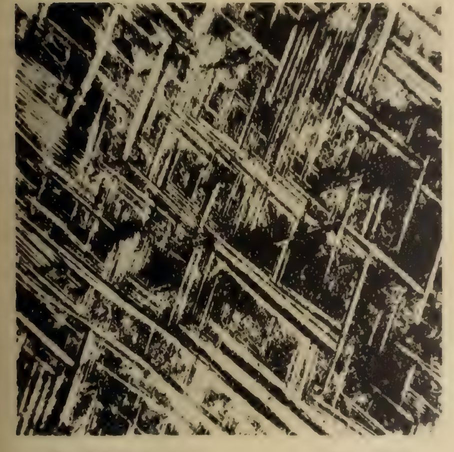
Фиг. 5, табл. I (50% ат. Au) отвѣчаетъ сплаву съ отношеніемъ атомовъ Cu : Au = 1 : 1, принадлежащимъ ауриду CuAu. Тотъ же видъ кристаллизаціи мы замѣчаемъ для твердыхъ растворовъ этого соединенія съ избыткомъ мѣди (№№ 2 и 3, таблица I) и золота (№№ 7 и 9, табл. II).

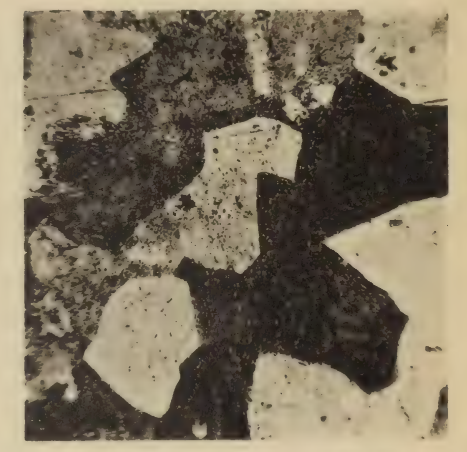
Фиг. 2, табл. 1 и фиг. 7, табл. II ясно показываютъ контуры полигональныхъ зеренъ первоначальнаго α-раствора, подвергнувшагося превращенію при отжиганіи при температурѣ ниже переходной точки.

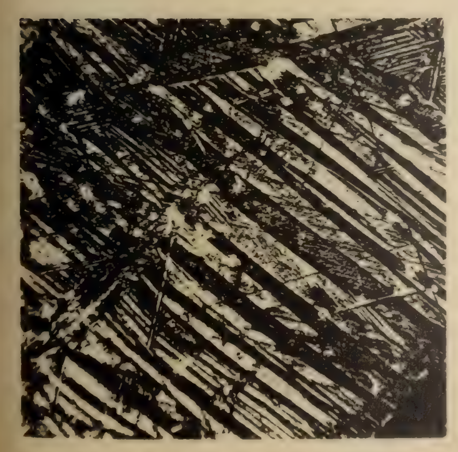
Микрограмма № 3, табл. I представляетъ въ увеличенномъ видѣ картину строенія одного изъ такихъ превращенныхъ зеренъ препарата № 2, табл. I.

1. 42,94% Au. Ув. 45.


2. 45,0% Au. Ув. 75.


3. 45,0% Au. Ув. 150.

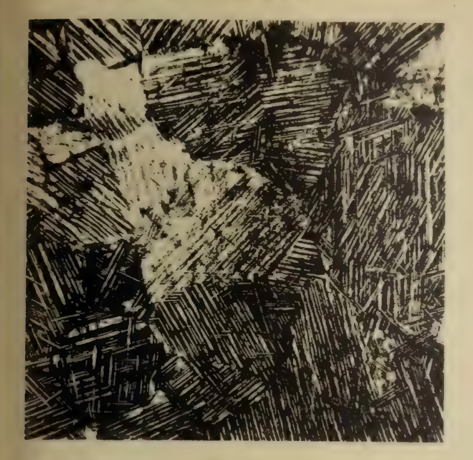

4. 45% Au. Ув. 150.


5. 50% Au. Ув. 150.

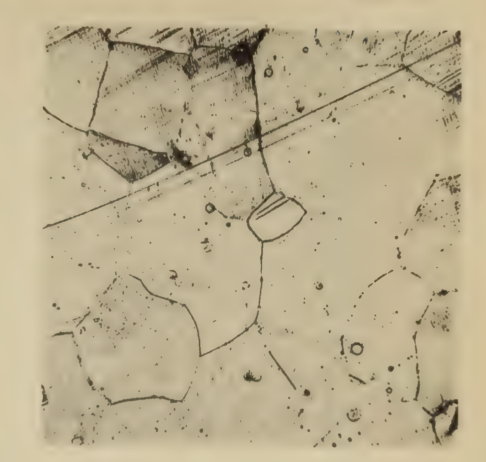
6. 50% Au. Ув. 75.

Атомные % Au.

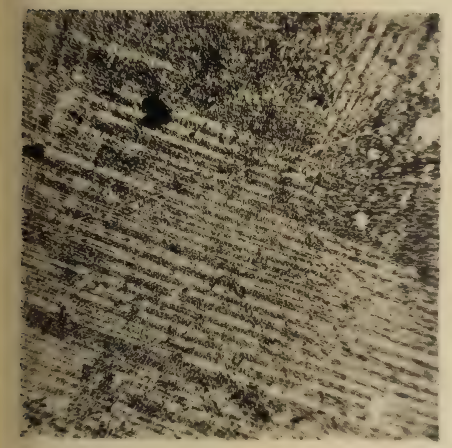
Табл. II



7. 55% Au. Ув. 75.

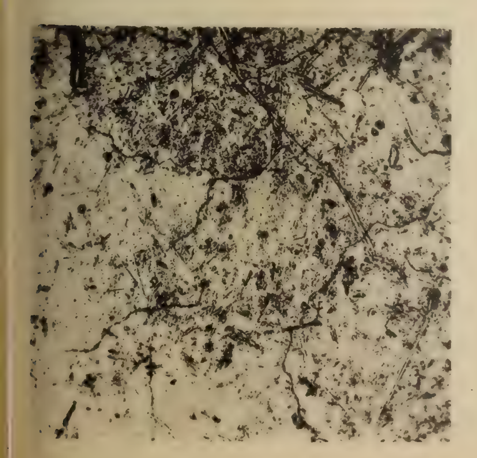


8. 55% Au. Ув. 75.

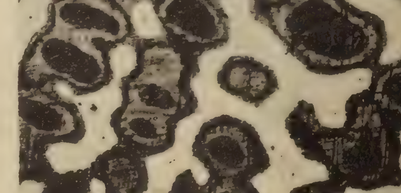


9. 60% Au. Ув. 75.

10. 70% Au. Ув. 75.



11. 25% Au. Ув. 70



12. 25% Au. Ув. 90.

Атомные % Au.

Н. Каминскій Вас. Остр. кадетская лин.

Если сравнить попарно поставленныя рядомъ микрофотограммы образцовъ одинаковаго состава №№ 3 и 4, №№ 5 и 6 (табл. I) и №№ 7 и 8 (табл. II), то разница въ структурѣ твердыхъ растворовъ до и послѣ превращенія въ ауридъ CuAu становится очевидной.

Менѣе наглядно по микроскопическому строенію распаденіе въ области 20—35% ат. Au съ выдѣленіемъ твердыхъ растворовъ, отвѣчающихъ трехмѣдному ауриду Cu_3Au. Микрофотографія послѣдняго вещества (25% ат. Au) изображена на фиг. 11, табл. II; здѣсь видна однородная масса, состоящая изъ отдѣльныхъ полигоновъ. Та же структура сохраняется, если сплавъ подвергнуть закалкѣ.

Фиг. № 1, табл. I и № 12, табл. II заимствованы изъ прежняго изслѣдованія [1]) золотомѣдныхъ сплавовъ, произведеннаго въ нашей лабораторіи; онѣ показываютъ характерныя дендритныя фигуры роста литыхъ, неотожженныхъ сплавовъ (42,94% и 25% ат. Au). Темныя внутреннія части принадлежатъ первоначальнымъ выдѣленіямъ твердыхъ растворовъ, болѣе богатыхъ мѣдью, чѣмъ послѣдующія наслоенія. Продолжительный отжигъ выравниваетъ концентраціи отдѣльныхъ слоевъ и даетъ въ результатѣ однородныя полигонныя зерна; структуру послѣднихъ можно сохранить посредствомъ закалки, какъ это видно изъ сравненія микрограммъ фиг. 1 и 4 (табл. I), принадлежащихъ близкимъ по составу сплавамъ.

Сопоставленіе данныхъ термическаго и микрографическаго методовъ доказываетъ существованіе двухъ соединеній CuAu и Cu_3Au и даетъ, такимъ образомъ, подтвержденіе первоначальнаго предположенія, сдѣланнаго на основаніи діаграммы твердости о болѣе сложной химической природѣ системы мѣдь-золото.

Термическій анализъ установилъ точно тѣ температуры, при которыхъ происходитъ образованіе новыхъ фазъ изъ α-твердаго раствора и тѣмъ самымъ намѣчалъ опредѣленныя условія для изслѣдованія твердости и электропроводности: сплавы нужно было не только отжигать для достиженія однородности α-твердаго раствора, но и медленно охлаждать для завершенія процессовъ превращенія въ твердомъ состояніи при соотвѣтственныхъ температурахъ.

---

[1]) Н. Курнаковъ и С. Жемчужный. Ж. Р. Х. О., 39, 211 *(1907)*; Zeit. anorg. Chem., **54**, 149 *(1907)*.

Имѣя это въ виду, мы и приступили къ систематическимъ измѣреніямъ названныхъ свойствъ, при чемъ особое вниманіе было обращено на оба предѣльныя состоянія сплавовъ: отожженное и закаленное.

Глава II.

Электропроводность.

Матиссенъ [1]) производилъ свои извѣстныя измѣренія электропроводности сплавовъ золота и мѣди на проволокахъ, полученныхъ посредствомъ волоченія литыхъ сплавовъ.

Подобнымъ же путемъ были приготовлены и наши первые объекты для измѣреній электропроводности. Образецъ сначала прокатывался въ ручныхъ валкахъ въ четырехгранную призматическую палочку, которая въ волочильной доскѣ вытягивалась въ проволоку желаемаго діаметра. При этомъ палочки и проволоки подвергались неоднократно отжигу въ запаянной стеклянной трубкѣ, помѣщенной въ электрическую печь сопротивленія.

Такія операціи привели къ заключенію, что дѣйствіе отжига благопріятно только для малыхъ концентрацій, какъ со стороны золота, такъ и со стороны мѣди, не болѣе чѣмъ до 20% ат. содержанія того и другого металла. Образцы отожженныхъ сплавовъ въ 45 и 60% ат. Au, т. е. въ области выдѣленія аурида CuAu, при первой же попыткѣ ихъ прокатать дали трещины по многимъ направленіямъ. Пришлось отказаться отъ полученія проволокъ и обратиться къ насасыванію по методу Н. И. Степанова [2]). Такимъ образомъ были получены цилиндрическія палочки съ содержаніемъ 45—60% ат. Au; при волоченіи онѣ обрывались, а послѣ отжига становились сравнительно хрупкими, причемъ эти явленія сказывались тѣмъ рѣзче, чѣмъ болѣе концентрація приближалась къ составу аурида CuAu или къ 50% ат. Au.

Если сплавъ съ 45 — 60% ат. Au насосать въ трубку изъ кварцевой массы, а затѣмъ послѣ застыванія въ трубкѣ закалить его въ водѣ, то слѣдствіемъ подобной закалки является новое свойство такихъ палочекъ: онѣ пріобрѣтаютъ способность прокатываться и волочиться. Спеціально поставленными опытами было доказано, что въ закаленномъ видѣ, т. е. въ состояніи

---

[1]) Mattheissen. Pogg. Ann., **100** (*1861*), 190.

[2]) Н. И. Степановъ. Ж. Р. Х. О., **40**, 1448 (*1908*); **44**, 926 (*1912*); Zeit. anorg. Chem., **60**, 209 (*1908*).

α-твердаго раствора, образцы всѣхъ составовъ можно свободно прокатывать и волочить, причемъ въ области концентрацій 40—60% ат. Au для облегченія полученія проволокъ необходима повторная закалка.

Измѣняя указаннымъ образомъ условія обработки, большинство образцовъ для измѣреній было приготовлено прокаткой и волоченіемъ. При такомъ способѣ полученія проволоки всегда получаются сплошного, плотнаго строенія, безъ поръ и внутреннихъ пустотъ, что является важнымъ обстоятельствомъ для полученія правильныхъ чиселъ для электросопротивленія.

Термическимъ анализомъ были уже намѣчены тѣ основныя условія, которыя нужно выполнить при систематическомъ изслѣдованіи электропроводности системы мѣдь-золото при температурахъ, близкихъ къ обыкновенной. Мы должны имѣть въ виду два предѣльныя состоянія: 1) закаленное, отвѣчающее неразложенному α-твердому раствору, и 2) медленно охлажденнное, въ которомъ успѣли совершиться превращенія однороднаго α-растора, съ выдѣленіемъ ауридовъ CuAu и Cu_3Au (при температурахъ ниже 367,3—370,8°).

Для выравниванія концентрацій въ различныхъ слояхъ дендритовъ первоначальнаго α-раствора, всѣ объекты для измѣреній подвергались сначала отжигу при 670°—675° въ теченіе 2—5 сутокъ. Съ этой цѣлью проволоки и палочки запаивались въ отдѣльныя трубочки изъ тугоплавкаго стекла и въ такомъ видѣ закладывались въ печь для отжига; изъ каждой трубочки при запаиваніи воздухъ выкачивался посредствомъ насоса. Опытъ показалъ, что въ продолженіе названнаго времени отжига электропроводность становится постоянной, какъ это видно по слѣдующимъ наблюденіямъ надъ препаратами съ 15% и 85% ат. Au (табл. 2).

Таблица 2.

Атомные % Au	Удѣльн. электропроводность при 25° $k = \frac{1}{\rho} \cdot 10^{-4}$, послѣ отжиганія при 570°—675° въ теченіе.			
	$2^1/_2$	$3^1/_2$	$4^1/_2$	5 сутокъ.
15	10,90	10,98	10,94	—
85	8,75	8,78	8,81	8,78

Послѣ полнаго отжиганія образцы подвергались двумъ операціямъ: 1) закалкѣ или 2) медленному охлажденію. Первая операція производилась такимъ же путемъ, какъ и закалка шлифовъ для микрофотографій.

При второй операціи вполнѣ отожженная проволока нагрѣвалась въ запаянныхъ трубкахъ электрической печи сопротивленія до 500°—670° и затѣмъ охлаждалась медленно, регулируя силу тока постепеннымъ выключеніемъ опредѣленнаго количества лампъ въ реостатѣ. Особенное вниманіе было обращено на область превращеній, начиная съ 380° до обыкновенной температуры. Вліяніе продолжительности охлажденія на электропроводность и температурный коэффиціентъ электросопротивленія можно видѣть изъ данныхъ таблицы 3.

Таблица 3.

Атомные % Au	Удѣльн. сопротивленіе $\rho \cdot 10^6$		Удѣльн. электропроводность $k = \frac{1}{\rho} \cdot 10^{-4}$		Темпер. коэффиціентъ сопротивленія (α)	Время охлажденія.
	25°	100°	25°	100°	(25—100°)	
25	9,005	9,825	11,11	10,18	0,00125	6 часовъ
»	6,733	7,558	14,83	13,23	0,00170	3 дня
»	5,533	6,328	18,14	15,80	0,00201	2 недѣли
35	15,445	16,012	6,47	6,25	0,00049	3 дня
»	14,814	15,420	6,75	6,49	0,00055	2 недѣли
70	14,727	15,328	6,79	6,53	0,00054	3 дня
»	15,040	15,710	6,65	6,37	0,00060	2 недѣли
85	11,388	11,987	8,78	8,34	0,00071	6 часовъ
»	10,804	10,403	9,26	8,77	0,00075	3 дня
»	10,940	10,452	9,14	8,73	0,00064	2 недѣли

Въ то время какъ названныя величины для сплавовъ съ содержаніемъ въ 35,70 и 85% ат. Au измѣнились очень мало при охлажденіи, длившемся отъ 3 до 14 дней, для образца съ 25% ат. Au продолжительное охлажденіе отражается увеличеніемъ электропроводности на 16,2% и температурнаго коэффиціента— на 15,4%. Имѣя въ виду эти результаты, охлажденіе всѣхъ проволокъ въ печи производилось въ теченіе 8 — 10 дней. При такихъ условіяхъ можно было считать процессы превращенія въ

α-растворѣ закончившимися, по крайней мѣрѣ, въ отношеніи къ ихъ вліянію на электропроводность сплавовъ.

Діаметръ проволокъ и палочекъ измѣрялся многократно въ нѣсколькихъ мѣстахъ посредствомъ калибромѣра, дѣленнаго на 0,01 мм., причемъ можно было оцѣнивать на-глазъ до 0,002 мм., Величина діаметра образцовъ колебалась въ предѣлахъ 2—5 мм. при длинѣ между зажимами 4 – 9 см.

Для измѣренія электросопротивленія служилъ вазелиновый термостатъ и двойной мостъ Томсона, которые примѣнялись въ прежнихъ работахъ нашей лабораторіи [1]).

Измѣренія произведены при 25° и 100°. Полученныя данныя служили для вычисленія электросопротивленія ρ, выраженнаго въ омахъ на куб. см. сплава, электропроводности $k = \frac{1}{\rho}$ и температурнаго коэффиціента электросопротивленія α между 25° и 100°. Послѣдняя величина опредѣлялась по формулѣ

$$\alpha = \frac{\rho_{100} - \rho_{25}}{100\rho_{25} - 25\rho_{100}}.$$

Сводка результатовъ для *закаленнаго состоянія* сдѣлана въ табл. 4; ихъ геометрическое изображеніе помѣщено на фиг. 3. Соотвѣтствующія числовыя величины и кривыя для медленно-охлажденныхъ сплавовъ находятся въ табл. 5 и на діаграммахъ фиг. 4.

Закаленные сплавы. Діаграмма электропроводности ABC (фиг. 3) закаленнаго состоянія представляетъ непрерывную кривую, характерную для изоморфной смѣси во всѣхъ пропорціяхъ золота и мѣди. Она аналогична линіи, найденной ранѣе Матиссеномъ, и вполнѣ подтверждаетъ заключенія, выведенныя на основаніи изученія діаграммы плавкости и микроструктуры о непрерывности α-твердаго раствора золота и мѣди. Очень плоскій минимумъ электропроводности B ($k_{25} = 5{,}87 \times 10^{-4}$) находится ок. 55% ат. Au.

Тотъ же видъ имѣетъ кривая $A_1B_1C_1$ температурнаго коэффиціента электросопротивленія между 25° — 100°. Но данныя измѣреній показали, что уже при 100° въ однородной средѣ α-фазы начинается образованіе аурида мѣди CuAu. За промежутокъ времени въ $1^1/_2$ часа электросопротивленіе проволокъ въ

[1]) Н. Курнаковъ и С. Жемчужный. Ж. Р. Х. О., **41**, 1182 *(1909)*; Zeit, anorg. Chem., **64**, 149 *(1909)*. В. Смирновъ и Н. Курнаковъ. Ж. Р. Х. О., **43**, 725 *(1911)*; Zeit. anorg. Chem., **72**, 31 *(1911)*. Н. Курнаковъ и А. Никитинскій. Ж. Р. Х. О., **46**, 360 *(1914)*.

области концентрацій 40—60% Au падало на 5% отъ своей первоначальной величины. Это и сказывается на отклоненіи отдѣльныхъ точекъ на кривой $A_1B_1C_1$ отъ среднихъ ея значеній.

Такимъ образомъ, измѣреніе электропроводности является чувствительнымъ средствомъ для опредѣленія начальной стадіи того процесса, который переводитъ непрочный ниже 367,3° закаленный α-растворъ въ болѣе устойчивую фазу соединенія CuAu.

Таблица 4.

Закаленные сплавы (α—твердый растворъ золота и мѣди).

Атомные %		Вѣсевые %		Удѣльное сопротивленіе $\rho \times 10^{-6}$		Удѣльная электропроводность $k \times 10^{-4}$		Температурный коэффиціентъ сопротивленія (α) (25—100°)
Золота	Мѣди	Золота	Мѣди	25°	500°	25°	100°	
0,00	100,00	0,0	100,00	1,700	2,261	58,83	44,23	0,00494
5,00	95,00	14,04	85.96	4,931	5,441	20,28	18,38	0,00143
10,00	90,00	25,63	74,37	7‘404	7,914	13,51	12,64	0,00094
15,00	85,00	35,38	64,62	9,117	9,656	10,97	10,35	0,00080
20,00	80,00	43,60	56,32	11,690	12,218	8,55	8,18	0,00061
22,50	77,50	47,39	52,61	12,632	13,145	7,92	7,61	0,00055
25,00	75,00	50,84	49,16	12,396	12,933	8,07	7,73	0,00059
27,00	72,50	54,06	45,94	13,686	14,211	7,31	7,04	0,00052
31,09	68,91	58,33	41,67	13,592	14,162	7,36	9,06	0,00057
35.00	65,00	62,55	37,45	15,803	16,325	6,33	6,13	0,00045
40,00	60,00	67,41	32,59	16,026	16,593	6,25	6,03	0,00048
45,00	55,00	71,74	28,28	16,551	17,181	6,04	5,83	0,00051
47,00	53,00	73,34	26,66	16,107	16,617	6,21	6,02	0,00043
49,16	50,84	75,00	25,00	16,292	16,876	6,15	5,94	0,00049
50,00	50,00	75,62	24,38	15,142	15,735	6,61	6,36	0,00053
55,00	45,00	79,13	20,87	17,045	17,580	5,87	5,69	0,00042
60,00	40,00	82,31	17,69	15,870	16,447	6,30	6,08	0,00049
65,00	35,00	85,21	14,79	15,727	16,330	6,36	6,12	0,00053
70,00	30,00	87,86	12,14	14,171	14,931	7,06	6,70	0,00073
74,37	25,63	90,00	10,00	12,728	13,459	7,86	7,43	0,00078
75,00	25,00	90,30	9,70	12,792	13,507	7,82	7,40	0,00076
85,00	15,00	94,62	5,38	11,136	11,862	8,98	8,43	0,00089
90,00	10,00	96,54	3,46	7,916	8,457	12,63	11,83	0,00096
100,00	0,00	100,00	0,00	3,144	3,787	31,81	26,41	0,00293

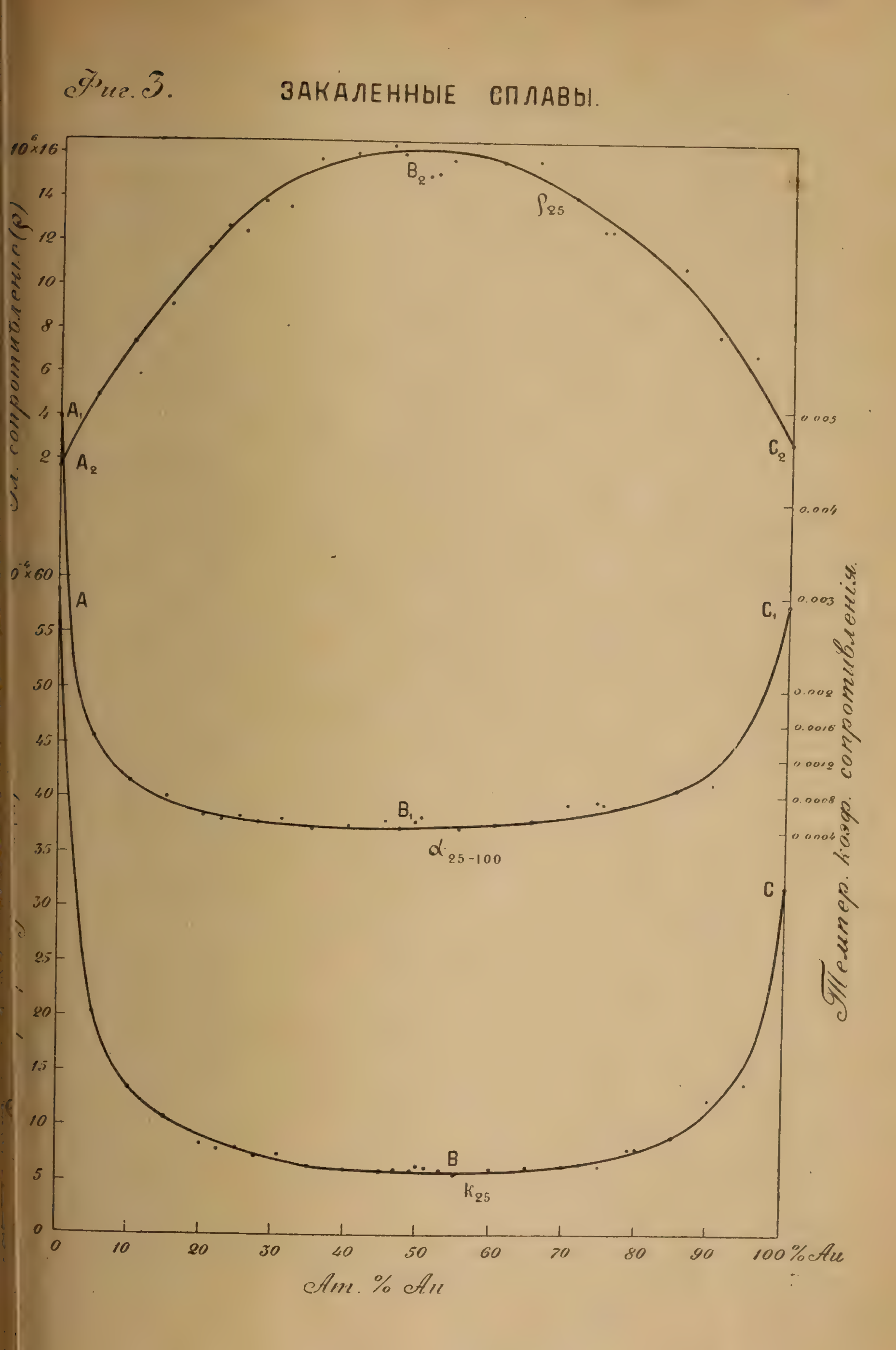
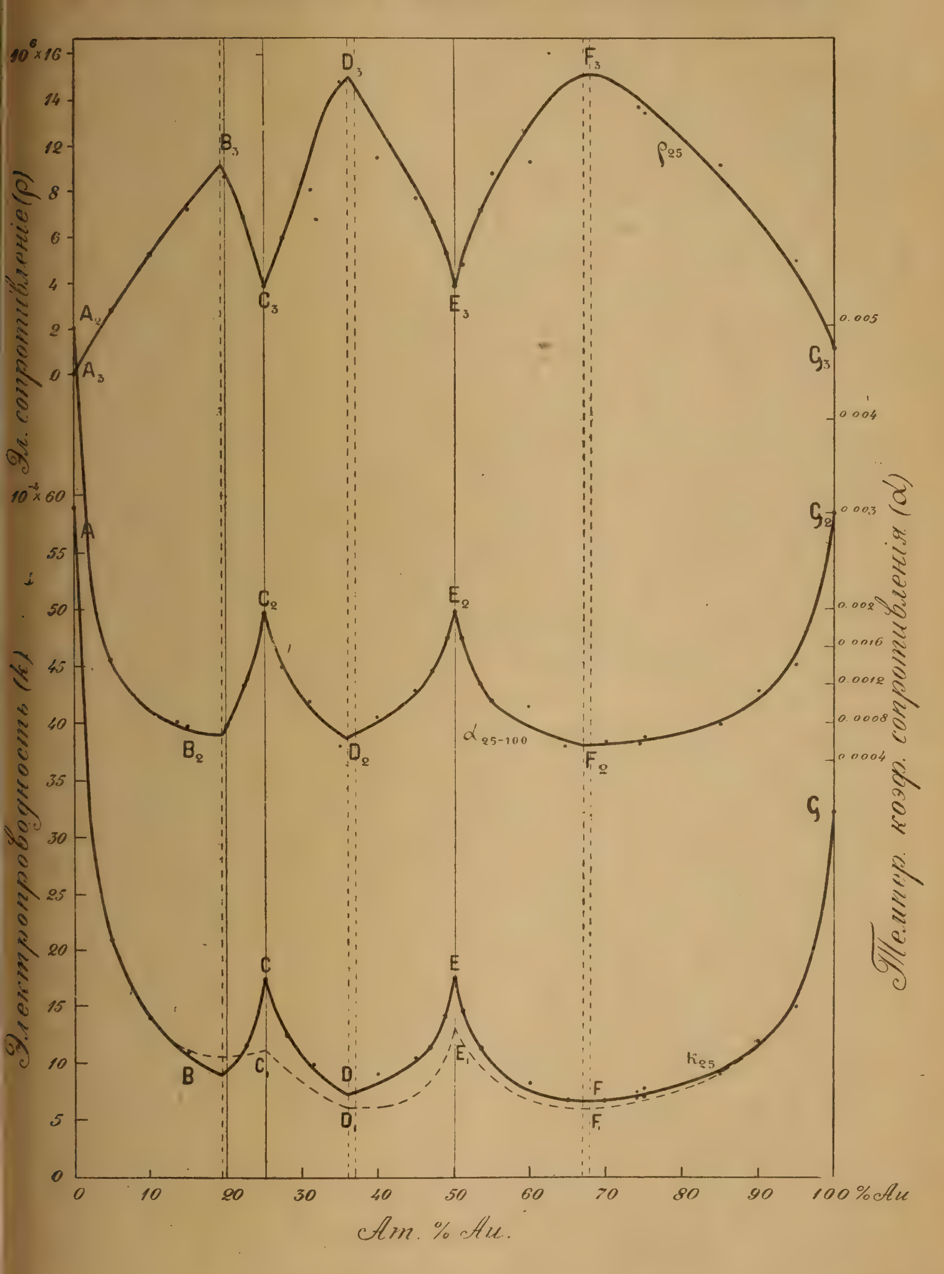

Фиг. 3.
ЗАКАЛЕННЫЕ СПЛАВЫ.
Эл. сопротивление (ρ)
Темпер. коэф. сопротивления.
$10^6 \times 16$
14
12
10
8
6
4
2
$10^{-4} \times 60$
55
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
0.005
0.004
0.003
0.002
0.0016
0.0012
0.0008
0.0004
A_1
A_2
A
B_2
B_1
B
C_2
C_1
C
ρ_{25}
α_{25-100}
K_{25}
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100 % Au
Ат. % Au

Таблица 5.
Отожженные и медленно охлажденные сплавы.

Атомные %		Вѣсовые %		Удѣльное сопротивленіе $\rho \times 10^{-6}$		Удѣльная электропроводность $k \times 10^{-4}$		Температурный коэффиціентъ сопротивленія (α)
Золота	Мѣди	Золота	Мѣди	25°	100°	25°	100°	(25—100°)
0,00	100,00	0,00	100,00	2,062	2,584	48,50	38,69	0,00369
0,00	100,00	0,00	100,00	1,700	2,261	58,83	44,23	0,00494
5,00	95,00	14,04	85,96	4,797	5,296	20,85	18,88	0,00144
10,00	90,00	25,63	74,37	4,246	7,741	13,80	12,92	0,00093
15,00	85,00	35,38	64,62	9,117	9,635	10,97	10,38	0,00077
20,00	80,00	43,68	56,32	10,803	11,420	9,26	8,76	0,00078
22,50	77,50	47,39	52,61	8,630	9,381	11,59	10,66	0,00120
25,00	75,00	50,84	49,16	5,729	6,533	17,66	15,32	0,00197
27,50	72,50	54,06	45,94	7,866	8,675	12,71	11,53	0,00142
31,09	68,91	58,33	41,67	9,988	10,775	10,01	9,28	0,00108
35,00	65,00	62,55	37,47	4,814	15,420	6,75	6,49	0,00055
40,00	60,00	67,41	32,59	11,427	12,124	8,77	8,26	0,00083
45,00	55,00	71,74	28,26	9,782	10,570	10,22	9,46	0,00110
47,00	53,00	73,34	26,66	8,587	9,398	11,65	10,64	0,00130
49,16	50,84	75,00	25,00	6,984	7,785	14,35	12,84	0,00170
50,00	50,00	75,62	24,38	5,636	6,434	17,75	15,55	0,00198
51,00	49,00	76,35	23,65	6,503	7,294	15,38	13,71	0,00169
53,00	47,00	77,77	22,23	8,755	9,522	11,42	10,50	0,00120
55,00	45,00	79,13	28,87	10,611	11,367	9,42	8,80	0,00098
60,00	40,00	82,31	17,69	11,342	12,128	8,82	8,25	0,00095
65,00	35,00	85,21	14,79	14,968	15,520	6,69	6,44	0,00050
70,00	30,00	87,86	12,14	15,040	15,710	6,65	6,37	0,00060
74,37	25,63	90,00	10,00	13,466	14,062	7,43	7,11	0,00060
75,00	25,00	90,30	9,70	13,233	13,875	7,56	7,21	0,00066
85,00	15,00	94,62	5,38	11,095	11,717	9,02	8,54	0,00076
90,00	10,00	94,54	3,46	7,738	8,379	12,92	11,93	0,00114
95,00	5,00	98,33	1,67	6,858	7,536	14,58	13,27	0,00136
100,00	0,00	100,00	0,00	3,144	3,787	31,81	26,41	0,00293

Фиг. 4. ОТОЖЖЕННЫЕ и МЕДЛЕННО ОХЛАЖДЕННЫЕ СПЛАВЫ.



Медленноохлажденные сплавы. 25°-ая изотерма электропроводности *ABCDEG* (фиг. 4) имѣетъ гораздо болѣе расчлененный видъ, чѣмъ соотвѣтствующая кривая для закаленнаго состоянія. Отличительнымъ ея признакомъ является присутствіе двухъ рѣзко выраженныхъ относительныхъ максимумовъ *C* и *E*, отвѣчающихъ опредѣленнымъ соединеніямъ Cu_3Au и CuAu.

Ранѣе, на основаніи данныхъ термическаго и микрографическаго анализа, было показано, что оба названныхъ соединенія выдѣляются въ формѣ фазъ перемѣннаго состава, т. е. даютъ твердые растворы съ избыткомъ золота и мѣди. Такое заключеніе наглядно подтверждается діаграммой электропроводности (фиг. 4). Въ каждой изъ максимальныхъ точекъ *C* и *E* наблюдается пересѣченіе подъ острымъ угломъ двухъ нисходящихъ вѣтвей *BC* и *CD*, *DE* и *EF*, совершенно согласно съ тѣми положеніями, которыя установлены теоретически и подтверждены на опытѣ для бинарныхъ металлидовъ, образующихъ твердые растворы съ избыткомъ своихъ компонентовъ [1]).

Въ термической діаграммѣ (фиг. 2) температуры превращенія вблизи максимумовъ *Q* и *O* мало отличаются другъ отъ друга, вслѣдствіе чего нахожденіе составовъ, отвѣчающихъ максимальнымъ точкамъ, является затруднительнымъ. Наоборотъ на изотермахъ электропроводности паденіе величинъ по обѣ стороны максимумовъ *C* и *E* (фиг. 4) происходитъ очень быстро, почему обѣ эти точки выступаютъ чрезвычайно отчетливо.

Совершенно аналогичныя положенія имѣютъ максимумы C_2 и E_2 (фиг. 4) на діаграммѣ температурнаго коэффиціента электросопротивленія. Численныя значенія послѣдней величины для ауридовъ Cu_3Au и CuAu близки другъ къ другу ($\alpha = 0{,}00197 - 0{,}00198$) и сильно отличаются отъ соотвѣтствующихъ данныхъ для предѣльныхъ концентрацій твердыхъ растворовъ при 20% ($\alpha = 0{,}00078$) и 65% ат. Au ($\alpha = 0{,}0005$).

Если сравнить на фиг. 4 положеніе боковыхъ нисходящихъ вѣтвей электропроводности *AB* (0 — 20%) и *GF* (65 — 100% ат. Au) съ частями кривой *ABC* закаленныхъ сплавовъ (фиг. 3) тѣхъ же концентрацій, то оказывается, что обѣ діаграммы въ

[1]) Н. Курнаковъ и С. Жемчужный. Ж. Р. Х. О., **38**, 1048 *(1906)*; **39**, 211 *(1907)*; Zeit. anorg. Chem., **54**, 149 *(1907)*. Guertler. Zeit. anorg. Chem., **51**, 397 *(1906)*. В. Смирновъ и Н. Курнаковъ. Ж. Р. Х. О., **43**, 725 *(1911)*; Zeit. anorg. Chem., **72**, 31 *(1911)*. Г. Уразовъ. Ж. Р. Х. О., **43**, 752 *(1911)*; Zeit. anorg. Chem., **73**, 31 *(1911)*.

названныхъ областяхъ представляются почти совершенно одинаковыми. Отсюда слѣдуетъ, что закалка и медленное охлажденіе не вліяютъ на свойства однороднаго α-твердаго раствора золота и мѣди. Измѣненіе электропроводности, а также температурнаго коэффиціента, при различіи термической обработки, сказываются исключительно въ той области, которой свойственны процессы превращенія ауридовъ CuAu и Cu_3Au (20 — 65% ат. Au).

Для такихъ сплавовъ, въ зависимости отъ бо́льшей или меньшей степени полноты этихъ процессовъ при различныхъ способахъ охлажденія, какъ значеніе электропроводности, такъ и самая форма діаграммы претерпѣваютъ большія измѣненія. Вѣтви BCD и DEF (фиг. 4) соотвѣтствуютъ наиболѣе полному распаденію α-раствора, которое мы могли достигнуть при медленности охлажденія, продолжавшемся до 2-хъ недѣль. При болѣе значительныхъ скоростяхъ охлажденія литыхъ сплавовъ кривыя электропроводности въ области 20 — 65% ат. Au располагаются ниже и максимумы, принадлежащіе соединеніямъ Cu_3Au и CuAu становятся менѣе ясно выраженными, а при надлежащей закалкѣ исчезаютъ совершенно, причемъ діаграмма принимаетъ видъ сплошной линіи ABC, изображенной на фиг. 3.

Одна изъ подобныхъ промежуточныхъ изотермъ электропроводности представлена на фиг. 4 пунктирной линіей $BC_1D_1E_1F_1$. Она получена при изслѣдованіи отожженныхъ сплавовъ при скорости охлажденія = 5 — 6 часамъ.

Минимумы B, D и F и B_2, D_2 и F_2 на кривыхъ электропроводности и температурнаго коэффиціента (фиг. 4) расположены примѣрно въ тѣхъ мѣстахъ, гдѣ по даннымъ термическаго анализа должны находиться разрывы сплошности, раздѣляющіе отдѣльныя твердыя фазы другъ отъ друга. Но указать болѣе точно пограничныя концентраціи твердыхъ растворовъ не представляется возможнымъ, потому что отдѣльныя вѣтви кривыхъ сходятся подъ тупыми углами. Съ другой стороны можно думать, что распаденіе α-твердаго раствора въ названныхъ трехъ мѣстахъ, по своей медленности, еще не вполнѣ достигло конца. Если это окажется справедливымъ, то границы разрывовъ сплошности, показанныя на фиг. 4 вертикальными пунктирами, должны быть раздвинуты. Болѣе ясно можно замѣтить мѣста разрывовъ сплошности твердой фазы въ максимальныхъ точкахъ B_3, D_3 и F_3 кривой электросопротивленія $A_3B_3C_3D_3E_3F_3G_3$ (фиг. 4), которая по своему виду представляетъ обратную (антибатную) діаграмму электропроводности.

Глава III.

Твердость по способу Бринеля.

Выше уже было упомянуто, что при измѣреніяхъ твердости впервые были получены указанія на болѣе сложную химическую природу сплавовъ золота съ мѣдью. Послѣ цѣлаго ряда предварительныхъ опытовъ пришлось и здѣсь обратиться къ систематическимъ наблюденіямъ для двухъ предѣльныхъ состояній системы: a) закаленнаго и b) медленно-охлажденнаго. Обѣ эти термическія операціи производились надъ препаратами отшлифованными и затѣмъ отожженными совершенно такимъ же образомъ, какъ это было описано при изслѣдованіи электропроводности. Предварительный отжигъ, для полученія однородности α-раствора, происходилъ при 600° въ теченіе 3 недѣль. Только сплавы съ содержаніемъ въ 15; 22,5 и 27,5% ат. Au отжигались въ продолженіе одной недѣли.

Послѣ отжига образцы не подвергались никакой механической обработкѣ; въ этомъ отношеніи даже простое полированіе наждачной бумагой можетъ дать неправильные результаты. Напримѣръ, при опредѣленіи твердости отожженнаго и медленно-охлажденнаго образца съ 50% ат. Au, были получены слѣдующія числа (H) Бринеля при давленіи 200 кгр.

1) для поверхности, полированной послѣ термической обработки . . . . 147,2 кгр.

2) для поверхности, подготовленной шлифованіемъ до термической обработки . . . . 126,3 кгр.

Изъ этихъ чиселъ видно, что наклепка при полированіи препарата имѣетъ очень замѣтное вліяніе на величину твердости.

Числа Бринеля измѣрены при общемъ давленіи на стальной шарикъ ($D = 9{,}52$ мм.) въ 200 кгр. Для производства давленій служилъ регистрирующій прессъ князя А. Г. Гагарина [1]), установленный въ нашей лабораторіи [2]). Скорость пониженія главнаго винта около 0,000183 см. въ секунду. Числа твердости H по

---

[1]) Артиллерійскій журналъ за 1901 г., стр. 627. Prince Gagarine: Un nouveau dynamomètre. Assoc. internat. pour l'essai des matériaux. Congrès de Bruxelles. *1906*.

[2]) Н. Курнаковъ и С. Жемчужный. Ж. Р. Х. О., **45**. 1004 (*1913*). Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik, **11**, 1 (*1914*).

Бринелю выражаютъ давленіе въ килограммахъ на кв. мм. поверхности шарового сегмента S; они опредѣлялись по формулѣ:

$$H = \frac{P}{S} = \frac{P}{\frac{\pi D}{2}\left(D - \sqrt{D^2 - d^2}\right)}$$

гдѣ P – нагрузка на шарикъ въ кгр.

D — діаметръ шарика (0,52 мм).

d — „ отпечатка въ миллиметрахъ.

Полученные результаты представлены на таблицахъ 6 (закаленные сплавы) и 7 (медленно охлажденные сплавы) и изображены графически на фиг. 5. Приведенныя числа выведены какъ среднее изъ измѣреній на нѣсколькихъ образцахъ.

a) Діаграмма твердости *закаленныхъ сплавовъ* представлена въ видѣ одной непрерывной линіи ABC (фиг. 5) съ максимумомъ B (122,25 кгр/мм^2), лежащимъ около 55$^0/_0$ ат. Au. Въ общемъ форма ея является обратной (антибатной) соотвѣтствующей кривой электропроводности (фиг. 3) и указываетъ на повышеніе твердости, характерное для непрерывнаго α-твердаго раствора золота и мѣди, находящагося въ закаленныхъ сплавахъ. Но при этомъ присутствіе точекъ перегиба въ областяхъ концентрацій 25—30$^0/_0$ и около 65$^0/_0$ ат. Au составляетъ уклоненіе отъ простѣйшаго типа діаграммы твердости изученныхъ твердыхъ растворовъ [1]. Этотъ ненормальный видъ кривой можно объяснить тѣмъ, что скорость превращенія для сплавовъ съ 20 — 65$^0/_0$ ат. Au настолько, повидимому, велика, что быстрымъ охлажденіемъ процессъ распаденія α-раствора не можетъ быть вполнѣ задержанъ; нѣкоторая часть вещества успѣваетъ подвергнуться превращенію. Подтвержденіемъ этого предположенія служитъ то обстоятельство, что въ закаленныхъ сплавахъ превращеніе начинается уже при 100°, какъ показываютъ измѣренія электросопротивленія закаленныхъ проволокъ (см. главу II).

b) Діаграмма твердости $ADEeFGHfC$ (фиг. 5) сплавовъ, подвергнувшихся полному превращенію при медленномъ охлажденіи, имѣетъ болѣе сложный видъ.

---

[1]) Н. Курнаковъ и С. Жемчужный. Ж. Р. Х. О., **40**, 1067 (*1908*); Zeit. anorg. Chem., **60**, 2 (*1908*). I. Вржесневскій. Ж. Р. Х. О., **43**, 1362 (*1911*); Zeit. anorg. Chem., **74**, 95 (*1911*). Н. Курнаковъ и Я. Рапке. Ж. Р. Х. О., **46**, 390 (*1914*). Н. Курнаковъ и А. Никитинскій. Ж. Р. Х. О., **46**, 360 (*1914*).

Таблица 6.

Твердость закаленныхъ сплавовъ.

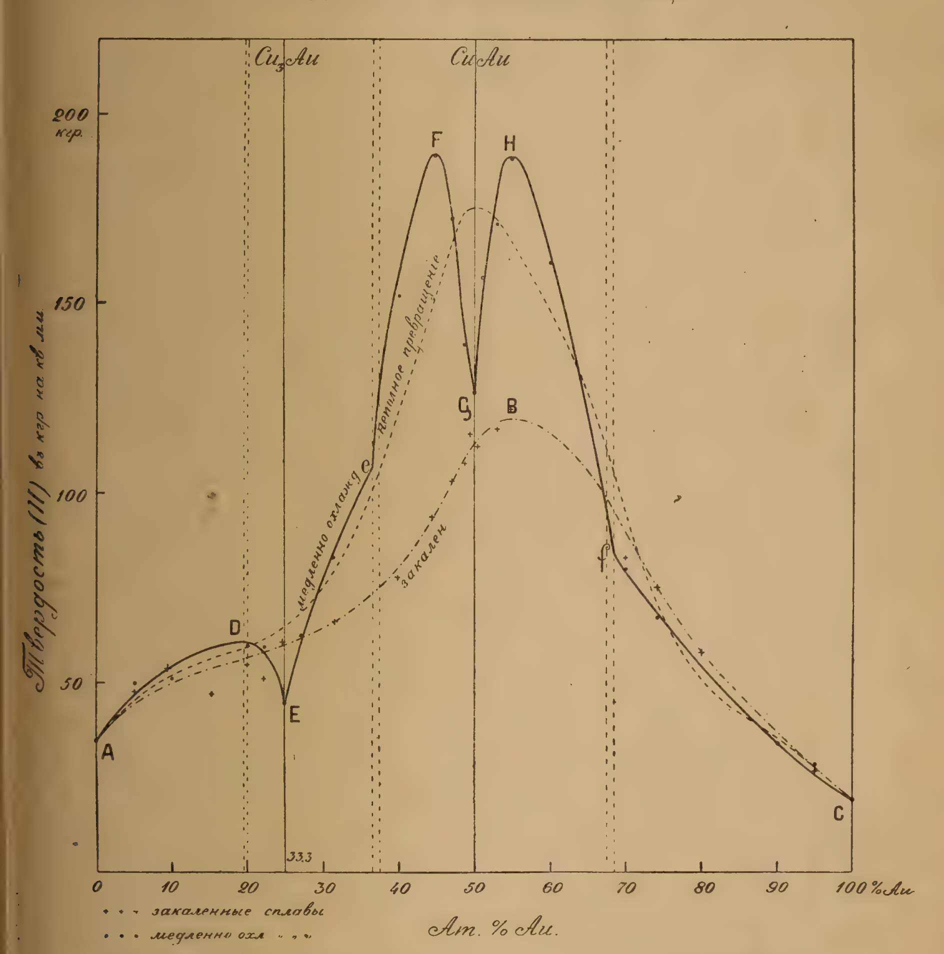
Атомные °/o золота	Вѣсовые °/o золота	Твердость (*H*) кгр/мм²	Атомные °/o золота	Вѣсовые °/o золота	Твердость (*H*) кгр/мм²
0,00	0,00	35,30	49,16	75,00	107,05
5,00	14,04	48,25	50,00	75,62	115,40
10,00	25,63	54,05	51,00	76,35	113,45
15,00	35,38	48,00	53,00	77,77	116,40
20,00	43,68	54,35	55,00	79,13	122,25
22,50	47,39	51,40	70,00	87,86	83,10
25,00	50,84	60,45	74,37	90,00	73,45
27,50	54,06	61,25	80,00	92,54	58,85
31,09	58,33	65,75	90,00	96,54	34,05
40,00	67,41	79,20	95,00	98,33	28,25
45,00	71,74	96,30	100,00	100,00	18,64
47,00	73,34	102,55	—	—	—

Таблица 7.

Твердость медленно-охлажденныхъ сплавовъ.

Атомные °/o золота	Вѣсовые °/o золота	Твердость (*H*) кгр/мм²	Атомные °/o золота	Вѣсовые °/o золота	Твердость (*H*) кгр/мм²
0,00	0,00	35,3	49,16	75,00	137,9
5,00	14,04	50,5	50,00	75,62	126,3
10,00	25,63	51,9	51,00	76,35	158,0
15,00	35,38	47,2	53,00	77,77	170,5
20,00	43,68	60,1	55,00	79,13	187,6
22,50	47,39	59,6	60,00	82,31	159,3
25,00	50,84	44,2	70,00	87,86	81,1
27,50	54,06	62,6	74,37	90,00	65,9
31,09	58,33	81,8	80,00	92,54	54,5
40,00	67,41	152,1	90,00	96,54	34,8
45,00	71,74	189,0	95,00	98,33	29,3
47,00	74,34	172,7	100,00	100,00	18,6

Твердому α-раствору принадлежатъ двѣ восходящія вѣтви AD (0 — 20% ат. Au) и Cf (65 — 100% ат. Au). Какъ видно, прибавленіе золота къ мѣди и обратно сопровождается значительнымъ повышеніемъ твердости металла растворителя. Особенно большое вліяніе оказываетъ образованіе α-твердаго раствора мѣди



въ золотѣ (вѣтвь Cf, фиг. 5). Такъ напримѣръ, прибавка 10% вѣс. мѣди, или образованіе сплава въ 900 тысячныхъ золота (90% вѣс. Au или 74,37 % ат. Au), имѣющаго обширное примѣненіе при изготовленіи монеты и издѣлій, увеличиваетъ твердость золота съ 18,65 до 69,95 кгр. на кв. мм., т.-е. болѣе чѣмъ въ три раза.

Какъ извѣстно, прибавленіе мѣди или такъ называемой мѣдной лигатуры, для сообщенія большей твердости золотымъ издѣліямъ, было извѣстно съ глубокой древности.

Здѣсь, какъ и во многихъ другихъ случаяхъ, мы видимъ наглядно, что *благопріятное вліяніе мѣди на техническія свойства золота является результатомъ образованія твердаго раствора.*

Средняя часть *eFGHf діаграммы* фиг. 5 характеризуется рѣзко выраженнымъ относительнымъ минимумомъ твердости G при $50^0/_0$ ат. Au (126,3 кгр/мм^2), принадлежащимъ одномѣдному ауриду CuAu. Расположеніе минимума G между двумя максимумами F (189 кгр/мм^2; около $45^0/_0$ ат. Au) и H (187,6 кгр/мм^2; ок. $55^0/_0$ ат. Au) служитъ вѣскимъ подтвержденіемъ заключенія, сдѣланнаго выше относительно способности соединенія CuAu давать твердые растворы съ избыткомъ своихъ компонентовъ, слѣдовательно выдѣляться въ видѣ фазы перемѣннаго состава.

При значительной твердости ауридъ CuAu отличается большею хрупкостью; механическая обработка прокаткой и волоченіемъ возможна только въ закаленномъ состояніи, т.-е. послѣ переведенія въ α-растворъ. При вторичномъ отжиганіи сплавовъ съ содержаніемъ $47-53^0/_0$ ат. Au было замѣчено, что проволоки разрушались сами собой, распадаясь въ куски отъ трещинъ, полученныхъ при процессѣ превращенія [1]).

Второй относительный минимумъ E (44,2 кгр/мм^2; $25^0/_0$ ат. Au) отвѣчаетъ твердымъ растворамъ трехмѣднаго аурида Cu_3Au. Пониженіе твердости на участкѣ DE ($20-25^0/_0$ ат. Au) наблюдается совершенно отчетливо (съ 60,15 на 44,2 кгр/мм^2).

На фиг. 5 нанесена также пунктирная кривая, представляющая

---

[1]) Соединеніе CuAu ($50^0/_0$ at. Au) содержитъ $75,62^0/_0$ вѣс. Au или 756,2 тысячныхъ золота. Такимъ образомъ, весьма часто примѣняемый въ промышленности для различныхъ издѣлій сплавъ золота съ мѣдью въ 750 тысячныхъ или 72-ой пробы находится въ области выдѣленія названнаго вещества и поэтому долженъ обладать хрупкостью при медленномъ охлажденіи. Дѣйствительно, въ техникѣ было уже замѣчено, что изъ всѣхъ сплавовъ золота съ мѣдью, вообще отличающихся ковкостью и тягучестью, исключенное составляетъ сплавъ въ 750 тысячныхъ (72 пробы). Будучи приготовленъ изъ совершенно чистыхъ металловъ, онъ часто оказывался хрупкимъ. Причина этого явленія не была выяснена до сихъ поръ (А. фанъ-деръ Флаасъ. Горный Журналъ, 1889, т. III, стр. 180).

Полученныя нами данныя указываютъ, что ковкость и тягучесть золотомѣднаго сплава 72 пробы можетъ быть достигнута термической обработкой выше тетпературы переходной точки (367°,3) и надлежащей закалкой.

твердость отожженныхъ сплавовъ, но охлажденныхъ въ теченіе 5—6 часовъ. Какъ было показано ранѣе, при такихъ условіяхъ превращенія ниже 370° не успѣваютъ совершиться съ надлежащей полнотой: поэтому наблюдаемая діаграмма занимаетъ промежуточное положеніе между кривыми ABC и $ADEeFgHfC$. При неполномъ превращеніи максимумъ твердости расположенъ значительно выше, чѣмъ соотвѣтственная точка закаленной системы, точно также области точекъ перегиба выражены болѣе рѣзко, но относительныхъ минимумовъ твердости, характерныхъ для полнаго превращенія, совершенно не наблюдается.

Замѣчательно, что въ тѣхъ границахъ концентрацій (0—20% ат. Au и 67—100% ат. Au), когда однородный α-твердый растворъ не претерпѣваетъ распаденія, различіе въ способахъ термической обработки не имѣетъ существеннаго вліянія на твердость. Въ названныхъ областяхъ всѣ три діаграммы почти совпадаютъ другъ съ другомъ въ предѣлахъ точности наблюденій. То же самое было замѣчено и на діаграммѣ электропроводности.

Для наглядности, результаты, полученные различными методами физико-химическаго анализа сопоставлены вмѣстѣ на фиг. 6. Антибатность (обратность) діаграммы твердости H (IV), по сравненію съ кривыми электропроводности k_{25} (II) и температурнаго коэффиціента (Ш)α обнаруживается здѣсь совершенно ясно.

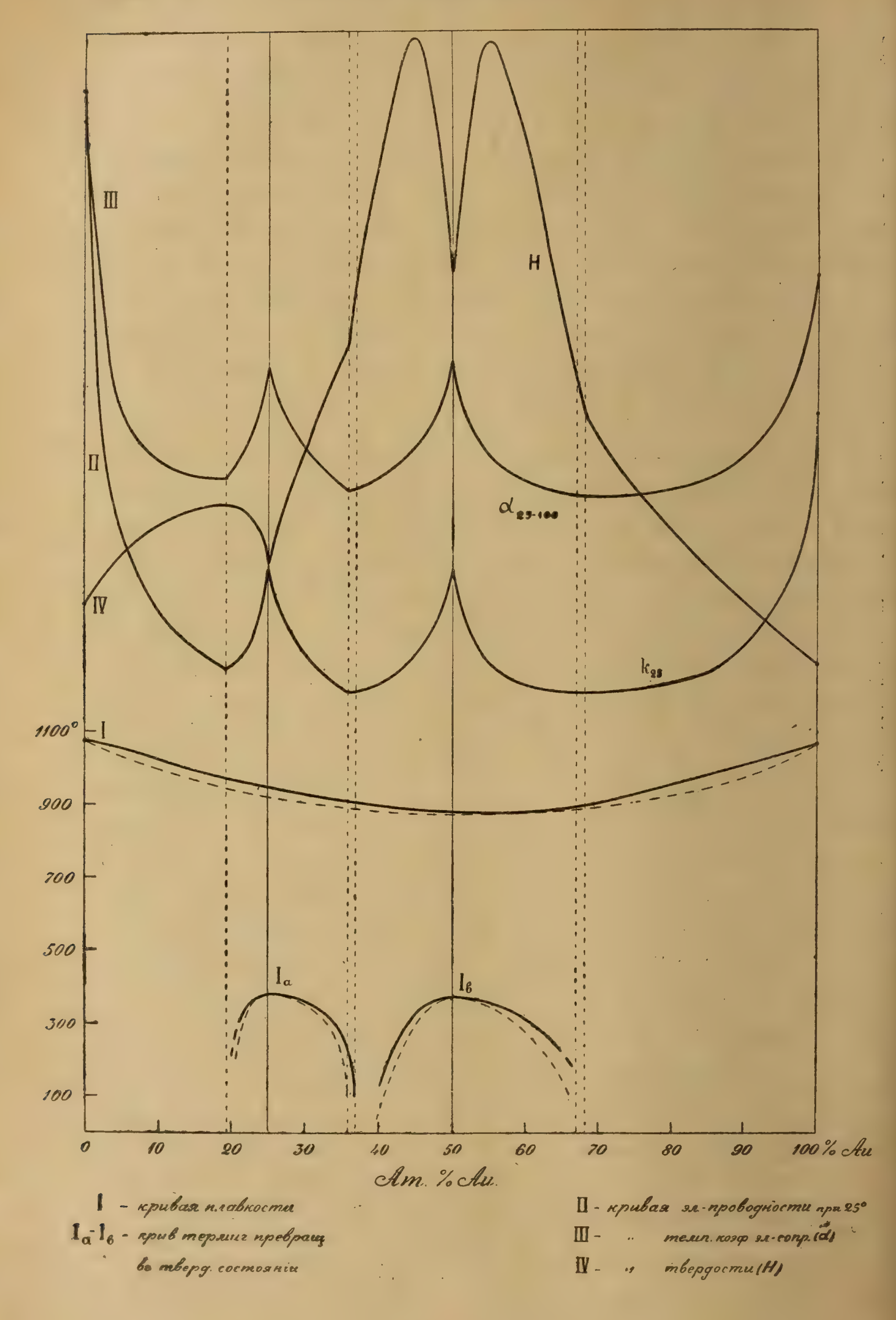
Для всѣхъ четырехъ измѣренныхъ свойствъ системы мѣдь-золото съ полнымъ согласіемъ наблюдается пересѣченіе подъ угломъ отдѣльныхъ вѣтвей діаграммы въ двухъ минимальныхъ или максимальныхъ точкахъ, принадлежащихъ двумъ неизмѣннымъ раціональнымъ отношеніямъ Cu:Au = 3:1 и 1:1. Такія точки получили названіе сингулярныхъ или дальтоновскихъ точекъ, такъ какъ ими опредѣляется законъ кратныхъ пропорцій Пру и Дальтона [1]). Въ данномъ случаѣ мѣдныеауриды Cu_3Au и CuAu обладаютъ твердыми фазами перемѣннаго состава и сингулярныя точки при 25% и 50% ат. Au на діаграммахъ свойствъ являются необходимыми признаками опредѣленнаго соединенія.

Твердый α-растворъ по отношенію къ Cu_3Au и CuAu играетъ ту же роль, какъ жидкіе растворы при полученіи большинства

---

[1]) Н. Курнаковъ и С. Жемчужный. Ж. Р. Х. О., **44**, 1990 (*1912*); Zeit. phys. Chem., **83**, 500 (*1913*). Н. Курнаковъ. Изв. Имп. Акад. Наукъ. *1914*, 332; Ж. Р. Х. О., **46** (2), 86 (*1914*).

Фиг. 6. СИСТЕМА МѢДЬ-ЗОЛОТО.



индивидуальныхъ веществъ, составляющихъ предметъ изученія химіи.

Въ системѣ мѣдь-золото мы имѣемъ интересный примѣръ образованія опредѣленныхъ соединеній при распаденіи непрерывной изоморфной смѣси двухъ родственныхъ простыхъ тѣлъ, принадлежащихъ къ одной и той же группѣ періодической системы.

Изъ извѣстныхъ въ настоящее время тѣлъ къ полученнымъ нами мѣднымъ ауридамъ ближе всего стоитъ индивидуальная β-фаза соединенія MgCd, являющагося продуктомъ превращенія непрерывнаго ряда твердыхъ растворовъ магнія съ кадміемъ [1]). Но число подобныхъ соединеній пока не велико [2]). Въ этомъ нѣтъ ничего удивительнаго, потому что изслѣдованіе ихъ обычно примѣнявшимися до сихъ поръ химическими пріемами представляетъ почти непреодолимыя затрудненія.

Между тѣмъ, указанія на превращенія въ твердомъ состояніи съ выдѣленіемъ новыхъ фазъ мы встрѣчаемъ во многихъ системахъ, которыя даютъ непрерывныя изоморфныя смѣси, напримѣръ, Fe-Ni, Mn-Ni, Cu-Mn. Весьма вѣроятно, что такія минеральныя вещества, какъ осмистый иридій (невьянскитъ, сыссерскитъ) образовались въ природѣ аналогичнымъ путемъ.

Систематическое примѣненіе методовъ физико-химическаго анализа даетъ намъ возможность приступить къ изученію этой замѣчательной группы индивидуальныхъ тѣлъ, стоящихъ на границѣ растворовъ и опредѣленныхъ соединеній.

14 сентября 1914 г.

---

[1]) Grube. Zeit. anorg. Chem., **49**, 75 *(1906)*. Г. Уразовъ. Ж. Р. Х. О., **42** 728 *(1910)*; Zeit. anorg. Chem., **73**, 31 *(1911)*.

[2]) Соединеніе ClBr (Meerum. Terwogt. Zeit. anorg. Chem., **47** (*1905*), 203. образуетъ непрерывныя изоморфныя смѣси съ своими компонентами, но до сихъ поръ не выдѣлено въ формѣ отдѣльной фазы, т. е., самостоятельнаго индивида.

Изъ лабораторіи физіологіи растеній Московскаго Университета.

Синтезъ тетраметилендигуанидина.

Александра Кизель.

Послѣ открытія въ спермѣ селедки [1]) неизвѣстнаго до тѣхъ поръ основанія, названнаго агматиномъ, А. Коссель установилъ его химическое строеніе путемъ синтеза [2]). На основаніи работы Косселя агматину соотвѣтствуетъ структурная формула:

$$\begin{matrix} NH_2 \diagdown \\ NH \diagup \end{matrix} C - NH - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - NH_2$$

Такимъ образомъ агматинъ является аминобутиленгуанидиномъ, который легко можетъ быть приведенъ въ связь съ аргининомъ, представляющимъ, какъ извѣстно, β-гуанидинъ-α-аминовалеріановую кислоту: при переходѣ аргинина въ агматинъ требуется лишь отщепленіе CO_2.

Для синтеза новаго основанія Коссель смѣшивалъ въ водномъ растворѣ солянокислый тетраметилендіаминъ съ серебрянымъ соединеніемъ ціанамида въ молекулярномъ отношеніи или же свободный путресцинъ съ небольшимъ избыткомъ (около 10%) ціанамида. Полученная смѣсь оставлялась затѣмъ при комнатной температурѣ на 14 — 17 дней, въ теченіе которыхъ и происходилъ медленный синтезъ.

Для случая свободныхъ путресцина и ціанамида Коссель указываетъ выходъ въ 0,4 гр. углекислаго агматина изъ 1,9 гр. путресцина. Въ работѣ Косселя мы не находимъ никакихъ указаній на одновременное образованіе какихъ-нибудь другихъ соединеній.

Въ слѣдующемъ году О. Рипке [3]) въ лабораторіи Косселя пытался произвести синтезъ ближайшаго высшаго гомолога агматина; попытка оказалась неудачной и Рипке получилъ вмѣсто этого тѣло, оказавшееся пентаметилендигуанидиномъ. Результатъ синтеза былъ найденъ одинаковымъ какъ при введеніи избытка ціанамида, такъ и въ томъ случаѣ, когда пентаметилендіаминъ и ціанамидъ примѣнялись въ молекулярныхъ количествахъ.

---

[1]) A. Kossel. Zeit. physiol. Chem., **66**, *1910*, 257.
[2]) A. Kossel. Zeit. physiol. Chem., **68**, *1910*, 170.
[3]) O. Ripke. Zeit. physiol. Chem., **72**, *1911*, 484.

Изъ этого можно было заключить, что тетра-и пентаметилендіаминъ различно относятся къ ціанамиду.

Имѣя въ виду полученіе агматина для физіологическихъ опытовъ, результаты которыхъ будутъ опубликованы въ самомъ непродолжительномъ времени, я естественно стремился къ тому, чтобы повысить незначительный выходъ при синтезѣ этого основанія. Исходя изъ того соображенія, что малый выходъ агматина въ опытѣ Косселя могъ зависѣть отъ того, что прибавленный сразу въ началѣ опыта ціанамидъ могъ вслѣдствіе легкой своей полимеризаціи [1]) въ значительной мѣрѣ стать инактивнымъ при медленности реакціи и быть такимъ образомъ потеряннымъ для синтеза, я рѣшилъ вводить ціанамидъ не сразу, а по частямъ и притомъ въ большемъ, чѣмъ нужно, количествѣ, какъ это сдѣлали Э. Шульце и Э. Винтерштейнъ [2]) при синтезѣ аргинина, когда имъ благодаря этому удалось повысить выходъ аргинина съ 11,3% до 37% (15 до 49% вѣса орнитина).

При такомъ незначительномъ по существу видоизмѣненіи синтеза, которое не могло оказать вліянія на самый ходъ реакціи, но значительно должно было повысить выходы, мнѣ удалось обнаружить образованіе наряду съ агматиномъ еще и другого основанія, которое при ближайшемъ изслѣдованіи оказалось тетраметилендигуанидиномъ и, слѣдовательно представляло сосѣдній болѣе низкій гомологъ полученнаго О. Рипке пентаметилендигуанидина.

Выдѣленіе этого тѣла, и притомъ въ довольно значительномъ количествѣ, при далеко неполномъ потребленіи для реакіи имѣвшагося тетраметилендіамина, позволяетъ намъ предположить, что при воздѣйствіи ціанамида на тетра-и пентаметилендіамины реакція протекаетъ, если и не количественно, то все же качественно совершенно одинаковымъ образомъ и что при этомъ одновременно образуются и моно-и дигуанидины. Въ обоихъ случахъ, однако, моно-и дигуанидины должны получаться въ относительно различныхъ количествахъ, иначе ни Коссель, ни Рипке не могли бы просмотрѣть одновременно образовавшагося въ ихъ опытахъ другого тѣла.

---

[1]) E. Schulze u E. Winterstein указываютъ на возможность распада ціанамида въ водномъ растворѣ. Zeit. physiol. Chem., **34**, *1901*, 128.

[2]) Тамъ же.

Аналогично пентаметилендигуанидину, тетраметилендигуанидину можетъ соотвѣтствовать одна изъ слѣдующихъ структурныхъ формулъ:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{c} NH = C - NH_2 \\ | \\ NH \\ | \\ (CH_2)_4 \\ | \\ NH \\ | \\ NH = C - NH_2 \end{array} \qquad \text{II.}\quad \begin{array}{l} NH = C - NH - C\begin{array}{l} \diagup NH_2 \\ \diagdown\!\diagdown NH \end{array} \\ \quad\;\; | \\ \quad\; NH \\ \quad\;\; | \\ \;(CH_2)_4 \\ \quad\;\; | \\ \quad\; NH_2 \end{array}$$

Вопросъ о томъ, которой изъ двухъ приведенныхъ формулъ слѣдуетъ отдать предпочтенiе, не находитъ себѣ пока экспериментальнаго разрѣшенiя, но нужно согласиться съ О. Рипке, что вступленiе двухъ молекулъ цiанамида въ соединенiе по двумъ концамъ цѣпи (форм. I) слѣдуетъ считать болѣе вѣроятнымъ.

До сихъ поръ изъ производныхъ гуанидина въ животныхъ и растительныхъ объектахъ найдено лишь довольно ограниченное число [1]). Кромѣ моногуанидиновъ (гуанидинъ, аргининъ, агматинъ) и метилированныхъ моногуанидиновъ (кретинъ, креатининъ, моно-и диметилгуанидинъ) извѣстно, однако, еще существованiе въ организмѣ и одного дигуанидина, а именно *витiатина*, выдѣленнаго Кучеромъ изъ мясного экстракта и изъ мочи [2]).

Витiатину Кучеръ приписываетъ формулу:

$$\begin{array}{ccccccccccc} & NH_2 & & & & & & & NH_2 & & \\ & | & & & & & & & | & & \\ NH = & C & - & N & - CH_2 - CH_2 - & NH & - & & C & = NH \\ & & & | & & & & & & & \\ & & & CH_3 & & & & & & & \end{array}$$

Въ виду этого мы должны признать весьма *возможнымъ, что и полученному Рипке пентаметилендигуанидину и ниже описанному тетраметилендигуанидину въ будущемъ будетъ также удѣлена нѣкоторая роль въ обмѣнѣ веществъ организмовъ*. Съ этой точки зрѣнiя свойства тетраметилендигуанидина прiобрѣтаютъ извѣстный интересъ для физiолога.

Только что высказанныя соображенiя, а кромѣ того и нѣкоторые опыты, уже произведенные мною съ тетраметилендигуани-

---

[1]) M. Schenck, Zeit. physiol. Chem., **77**, *1912*, 328.

[2]) J. Kutscher. Zeit. physiol. Chem., **51**, *1907*, 462; Cbl. Physiol., **21**, *1907*, 33.

диномъ [1]), побуждаютъ меня описать какъ само полученіе этого основанія, такъ и свойства нѣкоторыхъ, отчасти очень характерныхъ, его солей.

Нужный для предполагавшагося синтеза агматина тетраметилендіаминъ былъ приготовленъ изъ пиррола по рекомендованному Вильштеттеромъ и Гейбнеромъ [2]) видоизмѣненному методу Ціамиціана и Занетти [3]) и выдѣленъ въ видѣ солянокислой соли. Ціанамидъ получался по методу Винтерштейна и Кюнга [4]) изъ сульфомочевины и примѣнялся всегда въ свѣже приготовленномъ состояніи.

Синтезъ былъ проведенъ въ двухъ отдѣльныхъ порціяхъ, продукты реакціи которыхъ выдѣлены и изслѣдованы вмѣстѣ.

Для перваго синтеза въ 80 куб. сан. воды были растворены 9,59 гр. солянокислаго тетраметилендіамина, 18 гр. барита и 3 гр. ціанамида. Послѣ 6-дневнаго стоянія при комнатной температурѣ внесено было еще 1,5 гр. ціанамида и смѣсь оставлена въ тѣхъ же условіяхъ еще на 5 дней. Затѣмъ жидкость была подкислена сѣрной кислотой и освобождена отъ соляной кислоты прибавленіемъ горячаго насыщеннаго раствора сѣрнокислаго серебра. Въ полученной прозрачной и безцвѣтной жидкости произведено обычное осажденіе основаній указаннымъ Косселемъ образомъ, прибавленіемъ избытка сѣрнокислаго серебра (баритная проба) и насыщеніемъ жидкости твердымъ баритомъ.

Выдѣленныя такимъ образомъ и промытыя серебряныя соединенія основаній переведены въ углекислыя соли. Полученный растворъ ихъ выпаренъ до-суха, причемъ осталась бѣлая, трудно растворимая, мѣловидная масса, нѣсколько разъ промытая холодной водою.

Эта масса была растворена въ слабой сѣрной кислотѣ, которой прибавлено ровно столько, чтобы получить нейтральный растворъ. Полученный растворъ сѣрнокислыхъ солей уже при сгущеніи сталъ выдѣлять мелкіе безцвѣтные кристаллы, количество которыхъ значительно увеличилось при охлажденіи.

Такая легкая кристаллизація изъ воднаго раствора не соот-

---

[1]) Эти опыты будутъ опубликованы въ скоромъ времени. Докладъ въ засѣданіи Ботан. отдѣл. Импер. Общ. Любит. Ест., Антроп. и Этногр., 5 декабря 1914 г.

[2]) Willstätter und Heubner. Ber., **40**, *1907*, 3871.

[3]) Ciamician und Zanetti. Ber., **22**, *1889*, 1970.

[4]) Winterstein und Küng. Zeit. physiol. Chem., **59**, *1909*, 143.

вѣтствовала тому, что было извѣстно относительно сульфата агматина.

При вторичномъ синтезѣ, съ большимъ количествомъ исходнаго матеріала, было взято 27,75 гр. солянокислаго тетраметилендіамина, 54,25 гр. барита, 15 гр. ціанамида и 200 куб. сант. воды. Смѣсь оставлена была приблизительно на 3 мѣсяца при комнатной температурѣ, причемъ указанное количество ціанамида было введено не сразу, а въ трехъ порціяхъ въ теченіе упомянутаго времени.

Послѣ разбавленія и подкисленія сѣрной кислотой, причемъ количество сѣрной кислоты было доведено до 4%, основанія были осаждены фосфорно-вольфрамовой кислотой. Образовавшійся осадокъ черезъ нѣсколько дней былъ отфильтрованъ и промытъ 5%-ной сѣрной кислотой. Осажденныя такимъ образомъ основанія были переведены затѣмъ въ углекислыя соли, растворъ которыхъ былъ выпаренъ до-суха. Получившаяся и здѣсь мѣлообразная масса была промыта холодной водою и обработана разбавленной сѣрной кислотой, какъ и въ первомъ случаѣ.

Какъ тамъ, такъ и здѣсь при сгущеніи нейтральнаго сѣрнокислаго раствора получилась обильная кристаллизація. Мало того, уже при раствореніи углекислой массы, разбавленной сѣрной кислотой, въ этомъ случаѣ должно было легко замѣтить образованіе гораздо менѣе растворимаго кристаллическаго сульфата, чѣмъ это должно было имѣть мѣсто по указаніямъ А. Косселя для сульфата агматина: по мѣрѣ прибавленія кислоты мѣловидная бѣлая масса переходила въ массу ясно различимыхъ мелкихъ кристалловъ.

Этотъ менѣе растворимый и легко и быстро выдѣляющійся изъ воднаго раствора кристаллическій сульфатъ обоихъ синтезовъ былъ отдѣленъ отъ довольно легко растворимаго сульфата агматина повторной перекристаллизаціей, очищенъ углемъ и промытъ разбавленнымъ метиловымъ спиртомъ.

Изъ сгущеннаго воднаго раствора, не выдѣлявшаго болѣе кристалловъ, прибавленіемъ спирта могъ быть выдѣленъ сульфатъ агматина въ кристаллическомъ видѣ.

Выходъ сульфата агматина изъ обоихъ синтезовъ, продукты которыхъ въ послѣднихъ стадіяхъ работы были соединены вмѣстѣ, равнялся 12,15 гр. Болѣе трудно растворимый сульфатъ, тоже изъ обоихъ синтезовъ, вѣсилъ 7,20 гр.

Какъ видно изъ дальнѣйшаго, послѣднее тѣло представляло сульфатъ тетраметилендигуанидина.

Что касается выхода, то въ произведенныхъ мною синтезахъ онъ былъ значительно больше полученнаго Косселемъ. У Косселя изъ 1,9 гр. путресцина получилось 0,4 гр. углекислаго агматина, что соотвѣтствуетъ 9,63% (0,183 гр.) использованнаго для синтеза путресцина, принимая для углекислаго агматина формулу $C_5H_{14}N_4 \cdot H_2CO_3$. Въ только что описанныхъ синтезахъ, гдѣ изъ 37,34 гр. солянокислаго путресцина было получено 12,15 гр. сѣрнокислаго агматина и 7,20 гр. сѣрнокислаго тетраметилендигуанидина, мы имѣемъ 34,44% использованнаго путресцина (8,57 гр. солянокислаго путресцина для агматина и 4,29 гр. для тетраметилендигуанидина). Такое же повышеніе выхода, съ 11,33% до 37% теоріи, было въ свое время получено Шульце и Винтерштейномъ при синтезѣ аргинина [1]).

Сульфатъ агматина.

Послѣ перекристаллизаціи и высушиванія въ вакуумѣ надъ сѣрной кислотой выдѣленный сульфатъ агматина плавился при 226° (безъ попр.). По даннымъ Косселя [2]) сульфатъ агматина, полученный изъ спермы селедки, плавился при 224°—225° (безъ попр.), полученный путемъ синтеза при 229° (безъ попр.).

Анализъ препарата далъ слѣдующія цифры:

0,1910 гр. вещества дали 0,1853 гр. CO_2, т. е., 0,0505 гр. или 26,44% C, и 0,1219 гр. H_2O, т. е., 0,0136 гр. или 7,12% H.

0,1911 гр. вещества дали 0,1850 гр. CO_2, т. е., 0,0504 гр. или 26,37% C и 0,1233 гр. H_2O, т. е., 0,0138 гр. или 7,22% H.

0,1946 гр. вещества при опредѣленіи азота по Кьельдалю дали амміака соотв. 34,15 куб. сант. $^1/_{10}$ — норм. кислоты, т. е., 0,0478 гр. или 24,57% N.

Найдено:	Вычислено для $C_5H_{14}N_4.H_2SO_4$:
C — 26,44; 26,37%	26,29%
H — 7,12; 7,22%	7,08%
N — 24,57%	24,55%

Сульфатъ тетраметилендигуанидина.

Сульфатъ тетраметилендигуанидина кристаллизуется изъ воднаго раствора въ видѣ сферическихъ аггрегатовъ тупыхъ иглъ. Кристаллизаціонной воды не содержитъ.

---

[1]) Schulze und Winterstein. Zeit. physiol. Chem., **34**, *1901*, 128.

[2]) Zeit. physiol. Chem., **68**, *1910*, 171.

1 часть сульфата растворяется при 21° въ 156,5 частяхъ воды [1]):

После 6 часов. взбалтыванія въ 20 куб. сант. найдено 0,1278 гр. растворённаго вещества.

Повышеніе температуры сильно увеличиваетъ растворимость сульфата тетраметилендигунидина.

Высушенный въ вакуумѣ надъ сѣрной кислотой сульфатъ плавится, разлагаясь и образуя газообразные продукты, при 291° (безъ попр.) [2]). Незадолго до плавленія (288° — 289°) вещество начинаетъ чернѣть.

Анализъ высушеннаго въ вакуумѣ препарата далъ слѣдующія цифры:

0,2257 гр. вещества дали 0,2203 гр. CO_2, т. е., 0,0601 гр. или 26,63% C, и 0,1385 гр. H_2O, т. е., 0,0155 гр. или 6,87% H.

0,1920 гр. вещества дали при опредѣленіи азота по Кьельдалю количество амміака соотв. 42,45 куб. сант. $^1/_{10}$ — норм. кислоты, т. е., 0,0595 гр. или 30,99% N.

0,1920 гр. вещества дали при опредѣленіи сѣрной кислоты 0,1644 гр. $BaSO_4$, т. е., 0,0691 гр. или 35,99% H_2SO_4.

	Найдено:	Вычислено для $C_6H_{16}N_6.H_2SO_4$:
C	26,63%	26,64%
H	6,87 „	6,73 „
N	30,99 „	31,10 „
H_2SO_4	35,99 „	36,29 „

Полученныя аналитическія данныя, такимъ образомъ, вполнѣ согласуются съ только что приведенной формулой сульфата тетраметилендигуанидина.

Исходя изъ сульфата можно было легко приготовить и другія соли.

Углекислый тетраметилендигуанидинъ.

Углекислая соль довольно трудно растворяется въ водѣ, обнаруживая въ этомъ отношеніи сходство съ углекислымъ агматиномъ, который, однако, еще менѣе растворимъ. Въ эфирѣ спиртѣ, ацетонѣ и бензолѣ соль нерастворима.

При выпариваніи воднаго раствора углекислый тетраметилендигуанидинъ выдѣляется въ видѣ бѣлой массы, похожей на мѣлъ.

Если не доводить выпариванія до конца, то изъ сгущеннаго

---

[1]) По О. Рипке сульфатъ пентаметилендигуанидина также довольно плохо растворимъ въ водѣ.

[2]) По О. Рипке сульфатъ пентаметилендигуанидина не плавится даже при 300°.

воднаго раствора соль при стоянiи довольно скоро выдѣляется въ видѣ друзъ толстыхъ неправильныхъ кристалловъ, отчасти имѣющихъ форму лодочекъ. Болѣе правильная форма кристалловъ въ видѣ маленькихъ толстыхъ призмъ и лодочекъ получается въ томъ случаѣ, если къ водному раствору прибавить смѣсь спирта и эфира до появленiя остающейся мути.

Солянокислый тетраметилендигуанидинъ.

Эта соль легко растворима въ водѣ и образуетъ при стоянiи сильно сгущеннаго воднаго раствора надъ сѣрной кислотой въ эксикаторѣ неправильныя прозрачныя не гигроскопическiя пластинки. Изъ сгущеннаго воднаго раствора солянокислый тетраметилендигуанидинъ послѣ прибавленiя спирта и эфира до появленiя остающейся мути выдѣляется при стоянiи раствора въ формѣ толстыхъ прозрачныхъ призмочекъ.

Пикратъ тетраметилендигуанидина.

Очень трудно растворимый въ водѣ пикратъ тетраметилендигуанидина можетъ быть выдѣленъ почти количественно при прибавленiи пикриновой кислоты даже къ сильно разбавленнымъ растворамъ углекислой соли. Тотъ же результатъ получается при внесенiи пикрата натрiя въ растворы солей основанiя съ минеральными кислотами.

Такимъ образомъ, пикратъ очень пригоденъ для полученiя основанiя въ чистомъ видѣ и съ успѣхомъ можетъ примѣняться для количественнаго выдѣленiя тетраметилендигуанидина изъ смѣсей, въ чемъ мнѣ удалось убѣдиться, пользуясь этимъ способомъ выдѣленiя въ физiологическихъ опытахъ.

Осажденный пикратъ образуетъ мелкiя и тонкiя, отчасти серповидно сросшiяся свѣтло-желтыя призмы съ сильно наклонными плоскостями. Перекристаллизацiя изъ воды затруднительна вслѣдствiе малой растворимости пикрата и въ горячей водѣ. Минеральныя кислоты вытѣсняютъ пикриновую кислоту только при употребленiи достаточно сильныхъ концентрацiй, что нужно имѣть въ виду при переводѣ основанiя въ другую соль.

Растворимость пикрата въ водѣ при 21° была найдена равной 1:1666:

послѣ 9-ти часов. взбалтыванiя въ 40 куб. сант. раствора было найдено 0,0024 гр. сухого остатка.

Высушенный въ вакуумѣ надъ сѣрной кислотой пикратъ спокойно плавится при 253° — 254° (безъ попр.), разлагаясь съ газообразованіемъ. Начиная съ 239° онъ постепенно начинаетъ темнѣть.

Опредѣленіе пикриновой кислоты дало цифры съ достаточной точностью соотвѣтствующія формулѣ $C_6H_{16}N_6 . 2C_6H_2(NO_2)_3OH$:

0,4936 гр. пикрата дали 0,3612 гр. пикриновой кислоты.

Найдено:	Вычислено для $C_6H_{16}N_6.2C_6H_2(NO_2)_3OH$:
73,17%	72,68%.

Пикролонатъ тетраметилендигуанидина.

Пикролонатъ былъ полученъ при прибавленіи насыщеннаго спиртоваго раствора пикролоновой кислоты къ раствору углекислой соли въ видѣ желтаго аморфнаго на видъ осадка, очень трудно растворимаго въ водѣ и спиртѣ. Въ виду малой растворимости пикролонатовъ цѣлаго ряда основаній, употребленіе пикролоновой кислоты для осажденія тетраметилендигуанидина изъ смѣси, однако, менѣе удобно, чѣмъ употребленіе пикриновой кислоты.

Хорошо промытый водой и спиртомъ, затѣмъ высушенный въ вакуумѣ надъ сѣрной кислотой и слегка при этомъ потемнѣвшій пикролонатъ плавился при медленномъ нагрѣваніи нерѣдко при 278° — 279° (безъ попр.), разлагаясь и выдѣляя газообразные продукты.

Хлораурагъ тетраметилендигуанидина.

Подобно хлораурату агматина двойная соль солянокислаго тетраметилендигуанидина съ хлорнымъ золотомъ довольно трудно растворима въ водѣ. Въ виду этого, а также въ виду рѣзкой температуры плавленія, которое совершается безъ малѣйшаго разложенія, эта двойная соль очень удобна для идентификаціи основанія.

Хлораурагъ выдѣляется очень легко и быстро въ видѣ темно-желтыхъ маленькихъ блестящихъ иголъ, если прибавлять растворъ хлорнаго золота къ не слишкомъ сгущенному раствору солянокислаго основанія. Выдѣленные кристаллы безъ существенныхъ потерь могутъ быть промыты холодною водою и перекристаллизованы изъ воды безъ измѣненія состава. Кристаллизаціонной воды они не содержатъ.

Высушенный въ вакуумѣ надъ сѣрной кислотой хлораурать имѣетъ рѣзкую температуру плавленія при 172°,5 (безъ попр.). Такъ какъ плавленіе не сопровождается разложеніемъ вещества, то опредѣленіе температуры плавленія съ одной и той же пробой можетъ быть повторено нѣсколько разъ безъ измѣненія результата.

Опредѣленіе золота дало слѣдующія цифры:

0,1245 гр. хлораурата содержали 0,0575 гр. или 46,18% Au.

Найдено:	Вычислено для $C_6H_{16}N_6.2HCl.2AuCl_3$:
Au — 46,18%	46,28%.

Хлороплатинатъ тетраметилендигуанидина.

Двойная соль солянокислаго тетраметилендигуанидина съ хлорной платиной также не очень легко растворима въ водѣ. Она образуетъ оранжевыя ромбическія пластинки или перистые сростки кристалловъ и не содержитъ кристаллизаціонной воды.

Соль легко перекристаллизовывается изъ воды безъ измѣненія состава, а также можетъ быть безъ существенныхъ потерь осторожно промыта холодной водою.

Высушенный въ вакуумѣ надъ сѣрной кислотой хлороплатинатъ при быстромъ нагрѣваніи плавится при 224°, разлагаясь съ выдѣленіемъ газообразныхъ продуктовъ, уже съ 215° постепенно начиная чернѣть. При медленномъ нагрѣваніи опредѣленной температуры плавленія не наблюдается.

Опредѣленіе платины дало слѣдующіе результаты:

0,1071 гр. хлороплатината содержали 0,0358 гр. или 33,43% Pt.

Найдено:	Вычислено для $C_6H_{16}N_6.2HCl.PtCl_4$:
Pt — 33,43%	33,48%.

Количественное осажденіе тетраметилендигуанидина.

Тетраметилендигуанидинъ можетъ быть количественно осажденъ по выработанному Косселемъ и Кучеромъ для аргинина методу [1]) осажденія въ видѣ серебрянаго соединенія: прибавленіемъ нужнаго количества раствора какой-нибудь соли серебра и послѣдующимъ внесеніемъ барита въ избыткѣ этотъ методъ съ успѣхомъ примѣнялся мною при физіологическихъ изслѣдованіяхъ для выдѣленія основанія.

Точно также хорошимъ осаждающимъ средствомъ для тетраметилендигуанидина является фосфорновольфрамовая кислота.

---

[1]) Kossel und Kutscher. Zeit. physiol. Chem., 31, *1900*, 184.

При осажденіи 0,1228 гр. сульфата тетраметилендигуанидина фосфорновольфрамовой кислотой въ 200 куб. сант. раствора съ содержаніемъ 5% сѣрной кислоты послѣ 48-часоваго стоянія было найдено 0,0016 гр. азота, что при перечисленіи на 1 литръ соотвѣтствуетъ 0,0164 гр. неосажденнаго тетраметилендигуанидина.

Тетраметилендигуанидинъ, такимъ образомъ, осаждается фосфорновольфрамовой кислотой полнѣе, чѣмъ аргининъ: при оптимальныхъ условіяхъ осажденія В. Гулевичъ нашелъ въ 1 литрѣ 0,07 гр. неосажденнаго аргинина [1]).

Изъ лабораторіи неорганической, физической и фото-химіи проф. И. С. Плотникова Императорскаго Московскаго Университета.

Фотохимическія реакціи и фотоэлектрическій эффектъ [2]).

Г. С. Ландсберга.

Различаютъ три типа фотохимическихъ реакцій: 1) фотокаталитическій необратимый процессъ, въ которомъ свѣтъ играетъ роль толчка; 2) истинное фотохимическое равновѣсіе—обратимый процессъ (система возстанавливается въ темнотѣ: — аккумулированіе свѣтовой энергіи въ формѣ химической); 3) ложное фотохимическое равновѣсіе — въ сущности необратимые процессы, состоящіе изъ ряда процессовъ перваго рода [3]).

Какъ бы впрочемъ ни протекала въ дальнѣйшемъ фотохимическая реакція, но первымъ и необходимымъ фазисомъ является періодъ инсоляціи: подъ вліяніемъ свѣта происходятъ процессы, подготовляющіе почву для дальнѣйшихъ химическихъ преобразованій. Въ современной химіи твердо установился взглядъ, что химическія реакціи протекаютъ между іонами, такъ что активированіе молекулы, приготовленіе ея къ вступленію въ химическое соединеніе сводится къ нарушенію устойчиваго (болѣе или менѣе) расположенія атомовъ, входящихъ въ ея составъ. При этомъ возможно, что молекула распадается на составляющіе ее атомы, ненасыщенныя связи которыхъ стремятся замкнуться и образовать

---

[1]) Zeit. physiol. Chem., 27, *1899*, 178.

[2]) Доложено въ физико-химическомъ Colloquium'ѣ проф. И. С. Плотникова при химической лабораторіи И. М. У.

[3]) И. Плотниковъ. Photo-Chemie *(1912)*.

новую, можетъ быть болѣе устойчивую систему. Возможно, что атомы останутся соединенными въ нѣкоторые комплексы (радикалы), которые реагируютъ, какъ цѣлые индивидуумы. Наконецъ, для одноатомныхъ молекулъ, напр. ртути, естественнѣе всего предположить отщепленіе (или присоединеніе) одного или нѣсколькихъ электроновъ (валентныхъ), въ результатѣ чего нейтральная, съ насыщенными связями молекула переходитъ въ заряженный, активный (съ не насыщенными атомными связями) іонъ.

Однако, именно со свѣтомъ связано одно явленіе, вся суть котораго сводится къ отщепленію отъ нейтральныхъ молекулъ одного или нѣсколькихъ электроновъ. Рѣчь идетъ о фотоэлектрическомъ эффектѣ. Такимъ образомъ, кажется весьма естественнымъ предположеніе, что подъ вліяніемъ инсоляціи въ реакціонной смѣси происходитъ фотоэлектрическій эффектъ, результатомъ котораго оказывается іонизація и, слѣдовательно, активація освѣщаемыхъ веществъ: почва для реакціи подготовлена, и химическій процессъ немедленно начинается.

Было бы затруднительно найти прямыя доказательства того, что фотохимическая реакція есть вторичное (по отношенію къ фотоэлектрическому эффекту) явленіе. Однако, косвенныя подтвержденія такого, едва ли не общепринятаго взгляда, можно привести въ изобиліи. Прежде всего, для громаднаго количества веществъ, способныхъ къ фотохимическимъ реакціямъ была обнаружена также и фотоэлектрическая активность, что впрочемъ, не удивительно, ибо такая активность является, вѣроятно, совершенно общимъ свойствомъ матеріи. Несравненно болѣе важное значеніе имѣетъ тотъ фактъ, что для такихъ типическихъ представителей фотохимически дѣятельныхъ веществъ, какъ галоидныя соли серебра, напр., порядокъ убыванія фотографической чувствительности идетъ параллельно убыванію чувствительности фотоэлектрической. Это обстоятельство, въ связи съ наблюденіемъ Wiener'а, который показалъ, что фотографическое дѣйствіе производитъ электрическій векторъ свѣтовой волны, (векторъ, перпендикулярный къ плоскости поляризаціи), т. е. тотъ самый векторъ, который отвѣтственен̆ъ и за произведеніе фотоэлектрическаго эффекта (селективный эффектъ Pohl und Pringsheim'а), даетъ сильное подтвержденіе высказанному выше положенію.

Другимъ подтвержденіемъ защищаемаго взгляда, также заимствованнымъ изъ области фотографіи, могутъ служить данныя

образованія такъ называемаго скрытаго изображенія. Dewar нашелъ, что скрытое изображеніе образуется даже вблизи абсолютнаго нуля (около—180° и даже—252°), т. е. въ условіяхъ, при которыхъ химическія взаимодѣйствія прекращаются. Но такая температура не препятствуетъ возникновенію фотоэлектрическаго эффекта, что позволило Joli [1]) высказать утвержденіе: „скрытое изображеніе построено изъ іонизированныхъ молекулъ или атомовъ, на которые направляется химическое дѣйствіе проявителя".

Вообще, первичность фотоэлектрическаго эффекта до послѣдняго времени не подвергалось сомнѣнію. Лишь въ 1914 году появились двѣ работы [2]), авторы которыхъ пытались показать, что фотоэлектрическій эффектъ обусловливается присутствіемъ газовъ, адсорбированныхъ металлами (K и Zn) и что эффектъ прекращается, если тщательнымъ кипяченіемъ въ вакуумѣ освободить металлъ отъ примѣшанныхъ газовъ. Эти результаты крайне неожиданны и спутываютъ всѣ представленія о природѣ фотоэлектр. эффекта, какъ чисто физическаго явленія. Впрочемъ, данныя этихъ работъ стоятъ пока подъ сомнѣніемъ: въ недавно опубликованной работѣ Pohl und Pringsheim [3]) пришли къ инымъ выводамъ: „K кипѣлъ въ пустотѣ отъ 180 до 430 часовъ такъ что выдѣленіе газа съ 2 куб. сант. на кубич. сантиметръ металла и на часъ времени понизилось до 4.10^{-4} куб. сант. Тѣмъ не менѣе, выдѣленіе электроновъ подъ дѣйствіемъ свѣта не измѣнилось сколько нибудь замѣтнымъ образомъ".

Итакъ, представляется весьма вѣроятнымъ, что вліяніе свѣта въ фотохимическихъ реакціяхъ сводится къ іонизирующему дѣйствію. На что же направлено это дѣйствіе? Чтобы полнѣе выяснить занимающій насъ вопросъ, я постараюсь кратко охарактеризовать строеніе атомовъ и молекулъ.

Можно различать три рода электроновъ въ зависимости отъ степени крѣпости связи, удерживающей электронъ въ данной системѣ.

Прежде всего, такъ сказать конституціонные электроны, входящіе въ составъ самого атома. Это тѣ самые электроны, которые составляютъ свиту центральнаго положительнаго ядра во всѣхъ

---

[1]) Joli, Nature, *1905*, 72.

[2]) Halbwachs und Wiedeman. Ber. Phys. G., *1914*, 107 — 120; Fredenhagen, Phys. Z. № 2, *1914*; Küstner, Phys. Z. № 2, *1914*.

[3]) Pohl und Pringsheim, Ber. Phys. G. *1914*, 336 — 344.

современныхъ моделяхъ атома (J. J. Thomson'a, E. Rutherford'a, Bohr'a и др.). Названіе „конституціонные“ я даю имъ въ виду той существенной роли, которую они играютъ въ жизни атома: они для него необходимы. Потеря такого электрона ведетъ къ разрушенію атома даннаго вещества и къ возникновенію атома новаго вещества. Именно такіе электроны въ видѣ потока β-лучей вылетаютъ изъ нѣкоторыхъ радіоактивныхъ веществъ, при чемъ необходимымъ результатомъ этого процесса является превращеніе даннаго вещества въ другое, отличное отъ перваго по своимъ химическимъ и физическимъ свойствамъ: Такъ, атомъ Ra — B, улетучивающагося при 600° потерявъ одинъ такой электронъ, превращается въ Ra—C, температура сублимаціи котораго равна приблизительно 1000°.

Связь между подобными конституціонными или внутри-атомными—электронами и центральнымъ ядромъ настолько крѣпка, что въ большинствѣ случаевъ требуется колоссальное количество энергіи, чтобы отщепить такой электронъ. Этимъ объясняется неудачи всѣхъ попытокъ современныхъ химиковъ вызвать путемъ внѣшняго воздѣйствія превращеніе атома одного элемента въ атомъ другого. Есть, впрочемъ другой крайній случай: атомы радіоактивныхъ веществъ находятся въ неустойчивомъ состояніи, вслѣдствіе чего происходитъ непрерывное отщепленіе конституціонныхъ электроновъ (и другихъ частей атома), сопровождающееся непрерывнымъ превращеніемъ радіоактивныхъ элементовъ. И въ этомъ случаѣ интимность связи внутри-атомныхъ электроновъ и ядра даетъ себя знать: описываемое превращеніе сопровождается такимъ глубокимъ потрясеніемъ измѣняющейся системы, что количества энергіи, пускаемыя при этомъ въ оборотъ, оказываются крайне значительными. Объ этомъ можно судить по энергіи, освобождающейся при радіоактивномъ распадѣ, равно какъ и по невозможности воздѣйствовать на ходъ этого распада извѣстными намъ внѣшними факторами.

Электроны второго рода, существованіе которыхъ въ веществѣ можно предполагать, могутъ быть названы между-атомными (или внутри-молекулярными) электронами. Это суть тѣ электроны, присутствіе которыхъ не необходимо для существованія самаго атома какого-нибудь химическаго вещества. Они служатъ лишь для установленія связи между атомами, для соединенія атомовъ въ молекулы. При ихъ посредствѣ два атома водорода сцѣплены въ двухатомную молекулу газа. Они же устанавливаютъ связь

между атомами и цѣлыми атомными группами какой нибудь сложной молекулы органическаго вещества. Въ одноатомныхъ молекулахъ веществъ, подобныхъ ртути, они какъ бы играютъ роль якоря, замыкающаго магнитъ на себя, вслѣдствіе чего такая молекула обнаруживаетъ меньше активности, чѣмъ молекула іонизованная. Въ благородныхъ газахъ этотъ замыкающій „якорь" настолько основательно препятствуетъ химическимъ реакціямъ, что до сихъ поръ неизвѣстно ни одного химическаго соединенія, въ которое бы входили эти газы.

Въ этихъ между-атомныхъ электронахъ, существенныхъ для жизни молекулы, а не атома, легко узнать электроны валентности Stark'a. Совершенно понятно, что электроны валентности несравненно слабѣе связаны съ ядромъ атома, чѣмъ конституціонные электроны. Поэтому всѣ химическія взаимодѣйствія происходятъ между атомами, благодаря отщепленію или присоединенію такихъ валентныхъ электроновъ. И зависимость химическихъ реакцій отъ внѣшнихъ воздѣйствій показываетъ, насколько подвластны нашимъ внѣшнимъ агентамъ между-атомные электроны.

Еще слабѣе привязаны къ ядру электроны третьяго рода, которые я назывaлъ бы между-молекулярными электронами. Они не входятъ въ составъ ни атома, ни молекулы, но свободно переходятъ отъ одной молекулы къ другой. Это суть тѣ самые свободные электроны, присутствіемъ которыхъ объясняется явленіе металлической проводимости. Связь ихъ съ молекулами и атомами крайне слаба, и возможно предположить, что сопротивленіе испытываемое ими при движеніи (омическое сопротивленіе проводника) все цѣликомъ обусловливается столкновеніями ихъ между собой и съ молекулами металла, столкновеніями, частота которыхъ опредѣляется интенсивностью теплового движенія.

Поэтому, вблизи абсолютнаго нуля, когда тепловое движеніе весьма незначительно, сопротивленіе проводниковъ быстро приближается къ нулю, и свободные электроны, приведенные въ движеніе какимъ нибудь образомъ, обнаруживаютъ стремленіе двигаться вѣчно, какъ показалъ эффектнѣйшій опытъ Cammerling-Onnes'a [1]).

На какой же изъ указанныхъ родовъ электроновъ направляетъ свѣтъ свое іонизирующее дѣйствіе? Очевидно, что кон-

---

[1]) Nature. *1914*.

ституціонные электроны не могутъ образовывать фототока, наблюдаемаго при фотоэлектрическомъ эффектѣ. Дѣйствительно, энергія освободившихся электроновъ представляетъ величину совсѣмъ иного порядка сравнительно съ энергіей даже мягкихъ β-лучей [1]). Кромѣ того, если бы фотоэлектрич. эффектъ былъ связанъ съ внутри-атомными электронами, онъ подобно радіоактивному распаду, не долженъ былъ бы зависѣть отъ того, въ составъ какого химическаго соединенія входитъ данный атомъ. Однако, какъ показалъ Pochettino [2]), галлоидныя соли мѣди неодинаково чувствительны къ свѣту. Тоже относится къ галлоиднымъ солямъ серебра. Schmidt [3]) показалъ, что NaCl, NaBr, NaJ не даютъ эффекта, тогда какъ металлическій Na представляется однимъ изъ наиболѣе активнымъ элементовъ.

Съ другой стороны, и свободные электроны врядъ ли принимаютъ дѣятельное участіе въ фотоэлектрическомъ эффектѣ. Прежде всего, фотоэл. эффектъ наблюдается въ такихъ почти совершенныхъ діэлектрикахъ, какъ сѣра и кварцъ, равно какъ и въ газахъ, гдѣ существованіе свободныхъ электроновъ невѣроятно. Далѣе, явленія, связанныя со свободными электронами находятся въ сильной зависимости отъ температуры (напр. проводимость). Что же касается фотоэлектрическаго эффекта, то его независимость отъ температуры въ широкихъ предѣлахъ (отъ—180°—до 900°) доказана разнообразными трудами Millikan, Winchester'а [4]), Varley [5]) и др. Dember [6]) показалъ даже, что переходъ Na изъ твердаго состоянія въ жидкое не сопровождается измѣненіемъ эффекта. Наконецъ Hermann [7]) показалъ, что въ сплавѣ Sb и Cd фотоэлектрическій эффектъ можетъ быть вычисляемъ по аддитивному закону, тогда какъ, по изслѣдованіямъ Euchen'а [8]), проводимость сплава этому закону не подчиняется: новое доказательство, что фотоэлектроны не суть электроны, обусловливающіе металлическую проводимость.

---

[1]) Средняя скорость фотоэлектроновъ — $5 . 10^8 \frac{cm}{sec}$; скорость β-лучей не менѣе $1{,}5 . 10^{10} \frac{cm}{sec}$, т. е., ихъ энергія почти въ 1000 разъ больше.

[2]) Pochettino. Accad. Lincei Atti, **15**, *1906*, 355.

[3]) Schmidt, Ann. d. Phys., **64**, *1898*, 708.

[4]) Millikan and Winchester, Philos. Mag., **14**, *1907*, 188.

[5]) Varley and Unwin, Proc. Roy. Soc. Edinburg, **27**, *1907*, 117.

[6]) Dember. Ann. d. Phys., **23**, *1907*, 957.

[7]) Hermann. Verhandl. d. D. Ph.-Ges., *1912*, 573.

[8]) Euchen. Verhandl. d. D. Ph.-Ges., *1912*, 169.

Такимъ образомъ, естественнымъ кажется предположить, что при фотоэлектрическомъ эффектѣ освобождаются именно электроны валентности. Дѣйствительно, опытъ показалъ, что чувствительность къ свѣту галлоидныхъ солей мѣди уменьшается съ увеличенiемъ устойчивости соединенiя [1]). Другiя, весьма стойкiя галлоидныя соли (Na, K), не даютъ эффекта (Schmidt).

Такое представленiе дѣлаетъ понятнымъ роль свѣта въ фотохимическихъ реакцiяхъ: вызывая фотоэлектрическiй эффектъ, свѣтъ заставляетъ атомы реакцiонной смѣси терять свои электроны валентности и дѣлаетъ ихъ такимъ образомъ способными къ энергичному участiю въ реакцiяхъ.

Фотохимическая реакцiя отличается, слѣдовательно, отъ тепловой химической реакцiи тѣмъ, что начальная стадiя ея — активацiя молекулъ — происходитъ подъ влiянiемъ внѣшней причины — падающаго свѣта — а не обусловливается цѣликомъ причинами внутренняго происхожденiя—тепловымъ движенiемъ молекулъ [2]). Это различiе проливаетъ нѣкоторый свѣтъ на весьма важный и трудно объяснимый фактъ извѣстнаго постоянства температурнаго коэффицiента фотохимическихъ реакцiй, открытый И. С. Плотниковымъ [3]). Фактъ, о которомъ идетъ рѣчь, заключается въ слѣдующемъ: въ то время, какъ температурный коэффицiентъ темновыхъ реацiй достигаетъ значительной величины (2 — 4 для 10°) и оказывается вообще говоря весьма разнообразнымъ, для реакцiй фотохимическихъ можно указать лишь три среднихъ значенiя, около которыхъ колеблется величина наблюденнаго температурнаго коэффицiента во всѣхъ трехъ группахъ лишь немногимъ отличается отъ единицы (I группа 104±0,03; II группа 1,20±0,03; III группа 1,39±0,03). Это послѣднее обстоятельство можетъ быть объяснено слѣдующимъ образомъ: такъ какъ фотоэлектрическiй эффектъ не зависитъ отъ температуры, то первая стадiя фотохимическихъ реакцiй — iонизацiи молекулъ — также не зависитъ оть температуры, и влiянiе этой послѣдней сказывается лишь въ дальнѣйшемъ, когда увеличенiе скорости молекулъ увеличиваетъ вѣроятность столкновенiя частицъ, вступающихъ въ реакцiю и повышаетъ, слѣдовательно, скорость реакцiи.

---

[1]) Pochettino. Accad. Lincei, Atti, **15**, *1906*.

[2]) Plotnikow. Das Prinzip der Stationarität in der Photochemie. Eders-Jahrb., *1913*.

[3]) И. С. Плотниковъ. Изслѣдованiе фотохимическихъ явленiй. Москва. *1912*, 68.

Въ реакціяхъ же темновыхъ температура оказываетъ вліяніе и на первую половину процесса: чѣмъ энергичнѣе молекулярное движеніе, тѣмъ сильнѣе обусловливаемая имъ іонизація. Итакъ, въ реакціяхъ темновыхъ вліяніе температуры двоякое, а потому и величина температурнаго коэффиціента въ среднемъ больше, чѣмъ въ реакціяхъ фотохимическихъ. Эти соображенія позволяютъ предвидѣть извѣстное однообразіе, которое можно ожидать въ величинѣ температурнаго коэффиціента свѣтовыхъ реакцій, но совсѣмъ не объясняютъ ни наличности именно трехъ группъ свѣтовыхъ реакцій, ни распредѣленія различныхъ реакцій по этимъ группамъ. Впрочемъ, мнѣ кажется, что рѣшенія этихъ послѣднихъ вопросовъ слѣдуетъ искать не въ механизмѣ поглощенія свѣта, а въ механизмѣ, опредѣляющемъ кинетическіе законы химическихъ реакцій вообще.

Въ предыдущемъ изложеніи роль свѣта въ фотохимическихъ процессахъ сводилась къ роли іонизующаго агента. Однако, не одинъ свѣтъ является такимъ агентомъ. Катодные и рентгеновы лучи, а особенно лучи радіоактивныхъ веществъ не только не уступаютъ въ этомъ отношеніи свѣту, но и значительно превосходятъ его. Это весьма понятно съ точки зрѣнія энергетической. Дѣйствительно, элементарная порція энергіи, несомой свѣтомъ, длина волны котораго $\lambda = 300\ \mu\mu$, съ точки зрѣнія гипотезы квантъ $= h\nu = 6{,}55 \cdot 10^{-27} \cdot 10^{15} = 6{,}55 \cdot 10^{-12}$ erg., а кинетическая энергія даже медленной $(3.10^{8} \frac{cm}{sec}$ α-частицы равняется

$$\frac{4 \cdot 1{,}4\ 10^{-24} \cdot 9 \cdot 10^{6.}}{2} = 2{,}8 \cdot 10^{-8}\ \text{erg}.$$

Для β частицы $\left((V = 10^{10} \frac{cm}{sec}\right) : \frac{1}{1700} \cdot \frac{1{,}4 \cdot 10^{-24}}{20} . 10^{20} = 4 . 10^{-8}$ erg, т. е. значительно больше, чѣмъ это необходимо для іонизаціи.

Что касается характера іонизаціи, то можно привести не мало данныхъ, позволяющихъ идентифицировать іонизацію свѣтомъ и другими агентами.

Такъ классическая работа Hughes [1]) съ несомнѣнностью показала, что подъ вліяніемъ ультрафіолетовыхъ лучей очень короткой длины волны ($\lambda < 1350$ A°) наблюдается настоящая іонизація молекулъ воздуха свѣтомъ (въ отличіе отъ фотоэлектрическаго эффекта на стѣнкахъ и на частицахъ пыли, наблюдавшагося ранѣе Lenard'омъ).

---

[1]) Hughes. Proc. Cambr. Phil. Soc., **15** *(1910)*.

При этомъ газовая молекула распадается на положительный и отрицательный іонъ, подвижность которыхъ совпадаетъ съ подвижностью іоновъ образовавшихся подъ дѣйствіемъ лучей Röntgen'a. Если считать критической длину волны $\lambda = 1350$ A°, то работа затрачиваемая на эту іонизацію (согласно теоріи квантъ) будетъ $= h\nu$, (гдѣ ν соотвѣтствуетъ $\lambda = 1350$ A°). Съ другой стороны эта работа $= V_0 e$, гдѣ e — зарядъ электрона, а V_0 — такъ называемый іонизирующій потенціалъ (т. е. разность потенціаловъ, которая сообщаетъ электрону ускореніе достаточное — для производства іонизаціи толчкомъ — Stossionisation).

Итакъ $V_0 e = h\nu$, т. е.

$$V_0 = 6{,}55 \cdot 10^{-27} \cdot \frac{3 \cdot 10^{10} \cdot 10^8}{1350} \cdot \frac{1}{4{,}65 \cdot 10^{-10}} \cdot 300 = 91 \text{ volt}.$$

(Множитель 300 вводится, если мы желаемъ получить напряженіе въ вольтахъ). Непосредственные опыты Frank'a и Hertz'a для опредѣленія іонизирующаго потенціала дали $V_0 = 9{,}2$ volt, что указываетъ на полную идентичность іонизаціи газа свѣтомъ и иными факторами. Эта идентичность не ограничивается газовыми средами. Явленіе испусканія электроновъ металлическими поверхностями, освѣщаемыми ультрафіолетовымъ свѣтомъ, положившее начало ученію о фотоэлектрическомъ эффектѣ, представляетъ значительное сходство съ испусканіемъ δ-лучей радіошарами, на которые падаютъ α-лучи (или β-или x-лучи; въ этомъ случаѣ δ-лучи называютъ вторичными β или вторичными катодными). Какъ и въ явленіи фотоэлектрическаго эффекта скорость δ-лучей зависитъ отъ энергіи лучей падающихъ, а ихъ число отъ количества падающей радіаціи; температурный коэффиціентъ эффекта $= 0$, а скорости δ-лучей суть величины того-же порядка, что и скорости фотоэлектроновъ, совершенно также, какъ свѣтъ и лучи радіоактивныхъ веществъ вліяютъ на проводимость жидкихъ и твердыхъ діэлектриковъ. Работа Гольдмана и Каляндыка [1]) обнаружила повышеніе проводимости сѣры подъ вліяніемъ свѣтового освѣщенія, а Becquerel [2]) показалъ, что то-же явленіе имѣетъ мѣсто въ сѣрѣ и параффинѣ подъ дѣйствіемъ лучей Ra. Іонизація жидкихъ діэлектриковъ (сѣрнистый углеродъ, бензолъ) вызывается какъ лучами активныхъ веществъ (P. Curie, Righi,

---

[1]) Goldmann u. Kalandyk, Ann. d. Phys., **36**, 589, *1911*.

[2]) H. Becquerel. C. R., **136**, 1173, *1903*. См. также: M-me P. Curie. Traité de Radioactivité, T. I. и B. Reiger. Ann. d. Physik, **17**, 935 и 947, *1905*.

Бялобжевскій) [1]), такъ и подъ вліяніемъ свѣта (Stark) [2]). Проводимость селена увеличивается и подъ вліяніемъ свѣта, и подъ дѣйствіемъ Ra (Himstedt) [3]). Шапошниковъ, изслѣдовавшій іонизацію кварца, пришелъ къ убѣжденію, что „процессъ іонизации въ кварцѣ одинаковъ для фіолетовыхъ, радіевыхъ и рентгеновыхъ лучей“ [4]).

Такимъ образомъ, является возможность утверждать, что сущность зависитъ не отъ іонизующаго фактора, а отъ природы іонизуемой системы и что, слѣдовательно, явленія, обусловливаемыя фотоэлектрическимъ эффектомъ, могутъ быть осуществлены, если предварительная іонизація произведена, напр., лучами радія. Въ настоящее время накопилось уже много подтвержденій этого предположенія въ области химическихъ процессовъ, изучаемыхъ фотохиміей. Брошюра C. Neuberg [5]) даетъ длинный списокъ такихъ реакцій. Укажу на существеннѣйшія.

Прежде всего, дѣйствіе на галоидныя соли серебра, положившее, наряду съ фотографіей, начало радіо- и рентгенографіи. Далѣе, измѣненіе окраски стекла, реальгара, сурмянаго блеска, кварца и цѣлаго ряда другихъ фототропныхъ тѣлъ подъ вліяніемъ лучей Ra. Тѣ же лучи вызываютъ образованіе перекиси водорода въ водяныхъ парахъ: $2H_2O = H_2O_2 + H_2$, реакцію, которая такъ часто мѣшаетъ фотоэлектрическимъ изслѣдованіямъ, ибо образующаяся на свѣту H_2O_2, поглощая фіолетовые лучи, вызываетъ явленіе сходное съ фотоэлектрическимъ утомленіемъ [6]). Знаменитая реакція Bunsen и Roscoe

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

также идетъ подъ дѣйствіемъ лучей радіоактивныхъ веществъ [7]). Curie [8]) и Lind [9]) показали, что подъ вліяніемъ α-лучей, кислородъ воздуха переходитъ въ озонъ, запахъ котораго всегда чувствуется вблизи ртутной лампы или вольтовой дуги.

---

[1]) P. Curie. C. R., **134**, 420, *1902*; A. Righi. Cbl., *1905*, II, 1214; Бялобжескій—Диссертація, Кіевъ.

[2]) Stark. Phys. Zeit., **9**, *1909*, 481, *1906*.

[3]) Himstedt. Phys. Zeit., I, 476, *1900*.

[4]) Шапошниковъ. Ж. Р. Х. О., *1911*.

[5]) C. Neuberg. Chemische, sowie physicalisch-chemische Wirkungen radioaktiver Substanzen.

[6]) C. W. Edwards a. B. Davis. Journ. of Soc. of Chem. Ind., **24**, 266, *1905*

[7]) W. P. Jorissen u. W. E. Ringer. Ber., **38**, 899, *1905*.

[8]) P. et S. Curie. C. R., **129**, 823, *1899*.

[9]) S. C. Lind. Wien. Monatshefte, **33**, 295, *1912*.

Ramsay и Cameron [1]) замѣтили разложеніе углекислоты вблизи сильнаго препарата эманаціи радія, — эту едва ли не самую популярную фотохимическую реакцію: $CO_2 = CO + C = C + O + O$. Caspari [2]) обнаружилъ вліяніе лучей Ra на образованіе углеводородовъ ароматическаго ряда, аналогичное вліянію свѣта. Перечисленные факты и другіе, имъ подобные, подтверждаютъ сходство механизма іонизаціи весьма разнообразными факторами. И подобно тому, какъ дѣйствіе α-частицы на фотографическую пластинку прекращается тамъ же, гдѣ прекращается ея іонизирующее дѣйствіе (J. J. Thomson и Danus) [3]), такъ и свѣтъ является химически дѣятельнымъ лишь постольку, поскольку онъ можетъ расщеплять нейтральныя молекулы.

Москва.
10 марта 1915 г.

Изъ лабораторіи неорганической, физической и фото-химіи проф. И. С. Плотникова при Московскомъ Императорскомъ Университетѣ.

Количественный свѣтофильтръ для ультрафіолетовой части спектра [4]).

Н. П. Пескова.

Вопросъ о полученіи возможно однороднаго свѣта въ смыслѣ длины волны является очень важнымъ, какъ съ теоретической, такъ и съ практической точекъ зрѣнія; для изученія реакцій въ ихъ чистомъ видѣ необходимо умѣть получать пучекъ свѣта, состоящій изъ длинъ волнъ возможно узкаго интервала. Для практическаго осуществленія этого требованія существуютъ различные способы: 1) самый несовершенный способъ окрашиванія пламени парами различныхъ металловъ, 2) рубенсовскій способъ остаточныхъ лучей, основанный на селективной отражательной способности различныхъ веществъ, 3) спектроскопическій методъ самый точный и чистый, но, въ силу ничтожной энергіи свѣта

---

[1]) W. Ramsay and A. Cameron, Proc. Chem. Soc., *1907*; Jahrb. f. Radioact., **5**, 237, *1908*.

[2]) W. Caspari. D. R. P. Klasse. 6.C. Nr. 235173, *1911*.

[3]) M-me P. Curie. Traité de Radioactivité, T. II, Ch. IX.

[4]) Доложено въ физико-химическомъ colloquium'ѣ при лабораторіи проф. И. С. Плотникова.

дѣйствующаго пучка, онъ примѣнимъ для фотохимическихъ изслѣдованій лишь въ очень узкихъ границахъ. Наконецъ существуетъ еще одинъ способъ: способъ фильтраціи черезъ опредѣленно поглощающіе медіумы или свѣтофильтры. Онъ представляетъ столько практическихъ преимуществъ сравнительно со всѣми предыдущими методами, что имъ почти исключительно и пользуются при всѣхъ тѣхъ фотохимическихъ изслѣдованіяхъ, гдѣ особенно важно изучить дѣйствіе опредѣленно окрашенныхъ лучей, т. е. лучей опредѣленныхъ длинъ волнъ. Прежде всего свѣтофильтры были примѣнены къ видимой части спектра—сначала они носили исключительно качественный характеръ, но потомъ по мѣрѣ развитія фотохиміи потребовалась и большая точность въ приготовленіи свѣтофильтровъ; появились такъ наз. „количественные" свѣтофильтры, т. е. такіе, которые, по заранѣе сдѣланному разсчету, пропускаютъ опредѣленный процентъ лучистой энергіи извѣстной длины волны. Для приготовленія такихъ свѣтофильтровъ нужно опредѣлить коэффиціентъ поглощенія того вещества или тѣхъ веществъ, изъ которыхъ будетъ сдѣланъ свѣтофильтръ и уже, зная этотъ коэффиціентъ, вычислить необходимую концентрацію и необходимую толщину слоя даннаго вещества, чтобы черезъ него прошелъ опредѣленный процентъ лучистой энергіи требуемаго періода колебанія. Формулы, по которымъ производятся такія вычисленія, весьма несложны; между энергіей свѣта J_0, вошедшаго въ свѣтофильтръ и энергіей J_x, вышедшей изъ него, существуетъ, по закону Бера, такое простое отношеніе:

$$J_x = J_o \cdot 10^{-E\,X.C.} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

въ немъ C обозначаетъ концентрацію вещества, а x толщину слоя свѣтофильтра. Отсюда коэффиціентъ поглощенія E опредѣляется равнымъ:

$$E = \frac{1}{c \cdot x} \cdot (log\, J_o - log\, J_x) \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

Реальное значеніе этого коэффиціента E, можетъ быть охарактеризовано такимъ образомъ: при концентраціи, равной единицѣ, его обратная величина $\frac{1}{E}$ опредѣляетъ въ сант. толщину слоя, необходимую, чтобы свѣтъ ослаблялся даннымъ веществомъ въ десять разъ. Такъ напримѣръ E у іодоформа для лучей $\lambda = 436\ \mu\mu$,

равенъ 21,4. Это значитъ, что однонормальный растворъ CHJ_3 при толщинѣ слоя въ $\frac{1}{21,4}$ сант. ослабитъ свѣтъ данной длины волны въ десять разъ. Изъ уравненія (1) не трудно вывести формулу для опредѣленія количества вышедшаго изъ свѣтофильтра свѣта, выраженнаго въ процентахъ свѣта въ него вошедшаго: изъ уравненія (1) слѣдуетъ, что

$$\frac{J_x}{J_o} = 10^{-X.C.E} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (3)$$

отсюда процентъ прошедшаго свѣта p опредѣлится какъ:

$$p = \frac{Jx}{Jo} . 100 = 10^{-E.X.C} . 10^2 = 10^{2-E.X.C.} \quad . \quad . \quad (4)$$

Пока задача приготовленія количественныхъ свѣтофильтровъ касалась видимой части спектра, дѣло обстояло сравнительно просто: коэффиціентъ поглощенія въ данномъ случаѣ можетъ быть опредѣленъ съ большой точностью съ помощью всякаго хорошаго спектрофотометра. Но, какъ только мы переходимъ къ болѣе короткимъ длинамъ волнъ, т. е. въ часть ультрафіолетовую, картина совершенно мѣняется. Для этой части спектра глазъ нашъ не чувствителенъ, слѣдовательно, мы не имѣемъ физіологическаго критерія для сравненія поглощеннаго и непоглощеннаго лучей. А между тѣмъ умѣть изолировать ультрафіолетовый свѣтъ отъ видимой части или выдѣлить извѣстныя области ультрафіолетоваго спектра другъ отъ друга — задача очень важная, въ виду характерной селективной абсорпціи (а значитъ и фотохимической чувствительности) именно въ ультрафіолетовой части спектра большого числа неорганическихъ и огромнаго большинства органическихъ веществъ. Попытки перваго рода, т. е. раздѣленія видимаго и невидимаго спектровъ дѣлались уже нѣсколько разъ: въ Америкѣ Вудъ (Wood) [1]) употреблялъ для этого или тонкій слой металлическаго серебра или целлоидинную плёнку, окрашенную нитрозодиметиланилиномъ. Послѣднимъ веществомъ воспользовался и Леманъ [2]) для конструкціи своего аппарата, дающаго исключительно ультрафіолетовый свѣтъ. Принципъ этого аппарата состоитъ въ томъ, что пучекъ лучей отъ источника бога-

---

[1]) Wood: Phil. Mag. (6), **3**, 607, *1902*. Proc. Am. Ac., **39**, 51, *1903*. Astrophysik. Journ., **17**, 133 *(1903)*.

[2]) Lehmann: Verh. d. d. physik. G. № 23, *1911*; Zeit. f. Instrumentenkunde H. 2, *1912*. Physikalische Zeit., **11**, 1039 *(1910)*.

таго ультрафіолетовымъ свѣтомъ, концентрируется съ помощью системы кварцевыхъ линзъ и пропускается черезъ рядъ средъ, поглощающихъ всѣ видимые лучи. Таковыми средами у Лемана были: голубое увіольное стекло, растворъ мѣднаго купороса и растворъ нитрозо-диметиланилина. Въ результатѣ получалось то, что свѣтъ такого ультрапроэкціоннаго аппарата для глаза оставался почти невидимъ, и, однако, могъ быть констатированъ рядомъ другихъ явленій: химическимъ дѣйствіемъ, дѣйствіемъ на фотографическую пластинку и, особенно эффектно, явленіями флюоресценціи и фосфоресценціи. Для изслѣдованія этихъ послѣднихъ явленій аппаратъ и былъ, главнымъ образомъ, конструированъ. Въ этомъ смыслѣ аппаратъ Лемана вполнѣ соотвѣтствовалъ своему назначенію и оказался весьма полезнымъ, такъ какъ полное отсутствіе мѣшающаго видимаго спектра позволяло наблюдать самыя слабыя явленія люминисценціи. Но, что касается количественной стороны вопроса, то она здѣсь совершенно отсутствовала.

Моей задачей было найти свѣтофильтръ, поглощающій всю область спектра между 500 и 300 $\mu\mu$., причемъ поглощеніе это изучить количественно, такъ чтобы, мѣняя концентрацію веществъ, поглощающихъ свѣтъ и толщину слоя, получать свѣтофильтры, пропускающіе опредѣленный процентъ лучистой энергіи различнаго періода. Прежде всего вниманіе мое было обращено на вещества, служившіе Вуду и Леману для отдѣленія видимой части спектра: на серебро и на паранитрозодиметиланилинъ, но фотограммы, снятыя черезъ нихъ, показали, что и то и другое вещество свободно пропускаютъ область лучей, лежащую между 360 и 300 $\mu\mu$, что лишало ихъ пригодности для нашихъ цѣлей. Однако, оставалась еще возможность примѣнить ихъ въ качествѣ отдѣлителей видимаго спектра въ соединеніи съ какимъ-нибудь веществомъ, сильно поглощающимъ всѣ длинные ультрафіолетовые лучи. При этомъ *п*-нитрозодиметиланилинъ пришлось сразу исключить, и для такой цѣли, такъ какъ фотограмма спектра поглощенія его показывала сильную его непрозрачность въ интервалѣ волнъ 290—250 $\mu\mu$. Болѣе точные количественныя данныя, найденныя Дефрегеромъ [1]) вполнѣ согласуются съ полученными мною.

Что касается до второго вещества, поглощающаго, главнымъ

---

[1]) Defregger. Ann. der Phys., **41** (5), 1012, *1913*.

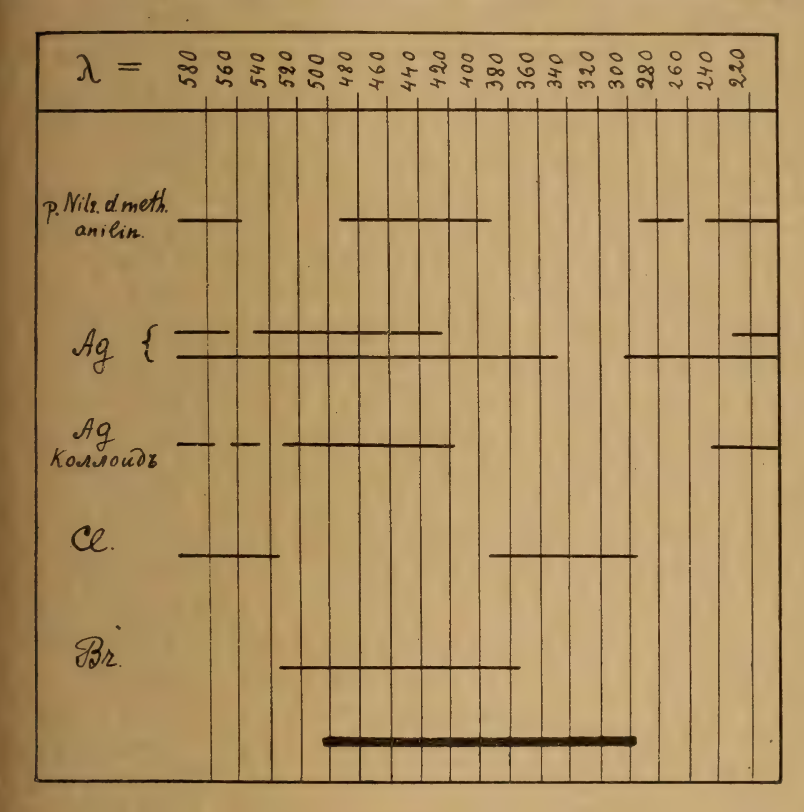
образомъ, длинные ультрафіолетовые лучи и свободно пропускающаго лучи болѣе короткой длины волны, то его не приходилось искать ни среди органическихъ красокъ, ни въ другихъ сложныхъ веществахъ, такъ какъ всѣ они имѣютъ болѣе или менѣе ясно выраженныя полосы поглощенія въ крайней части ультрафіолетоваго спектра. Поэтому я обратился къ веществамъ болѣе простого строенія и изъ нихъ выбралъ хлоръ, такъ какъ литературныя данныя [1]) указывали на его прозрачность для короткихъ ультрафіолетовыхъ волнъ, а спектрограммы, полученныя мною, не только подтвердили эти указанія, но и обнаружили полную пригодность хлора для нашихъ цѣлей, потому что изъ нихъ было видно, что максимумъ адсорбціи лежитъ у него какъ разъ между 380 и 300 $\mu\mu$. Теперь нужно было найти второе вещество, отфильтровывающее видимую часть спектра, начиная съ 500 $\mu\mu$. Какъ я уже сказалъ, такимъ веществомъ могло явиться серебро, испытанный адсорбенсъ для видимыхъ лучей. Я остановился, однако, не на металлическомъ серебряномъ слоѣ, каковымъ пользовалось большинство изслѣдователей [2]), а на коллоидномъ серебрѣ. Прежде всего по практическимъ соображеніямъ—гораздо проще регулировать толщину слоя и концентрацію коллоиднаго раствора серебра, чѣмъ металлической серебряной поверхности. Кромѣ того, серебро въ металлическомъ слоѣ замѣтно пропускаетъ голубые и фіолетовые лучи, тогда какъ коллоидный растворъ серебра совсѣмъ почти не пропускаетъ этихъ лучей. Особенно хорошіе результаты давали желатинныя пленки, внутри которыхъ было произведено возстановленіе серебра и выдѣленіе его въ коллоидномъ видѣ. При этомъ получалась пленка коричнево-краснаго цвѣта. Фотограммы, снятыя черезъ такія пленки, а также и черезъ растворы, показали, однако, что пропускающая способность серебра въ области около 400 $\mu\mu$ начинается раньше, чѣмъ поглощающая способность хлора въ этой же области. При попыткѣ употреблять болѣе высокія концентраціи начиналось замѣтное поглощеніе крайней части ультрафіолетоваго спектра. Такимъ образомъ, и серебро также какъ и нитрозодиметилани-

---

[1]) Miller W. H. Phil. Mag. (3), **2**, 381 *(1883)*; Miller W. A. Phil. Mag. (3), **27**, 81 *(1845)*; Morren C. R., **49**, 606 *(1859)*; Liveing and Devar. Proc. Roy. Soc., **35**, 71 *(1883)*; Laird. Astrophysik. Journ., **14**, 85 *(1901)*.

[2]) Stokes. Phil. Trans., **152** (II) *(1862)*; Cornu. Ann. sc. école norm. Sup., **9**, 21 *(1880)*; Wernicke. Ber. *(1876)*; Liveing. l. c.; Rubens und Hagen. Drude's Ann., **8**, 432 *(1902)*; Minor. Drude's Ann., 581 *(1903)*.

линъ оказывалось непригоднымъ для составленія требуемаго свѣтофильтра. Поэтому я обратился къ брому, спектръ котораго съ качественной стороны много разъ изслѣдовался [1]). Фотограммы, снятыя черезъ слой паровъ брома, дали вполнѣ удовлетворительные результаты: для всей ультрафіолетовой части спектра, начиная съ 380 μμ, бромъ прозраченъ, видимую же часть онъ отрѣ-



Діаграмма 1.

заетъ вплоть до 380 μμ, т. е. его поглощающая способность простирается дальше начала абсорбціонной способности хлора. Всѣ эти данныя схематически изображены на рисункѣ № 1, гдѣ черныя линіи обозначаютъ полосы поглощенія изслѣдованныхъ веществъ [2]), а помѣщенная внизу толстая черная полоса соотвѣт-

---

[1]) Miller W. H. l. c.; Miller W. A. l. c. и Phil. Trans. (I), **152**, 681 (*1863*); Roscoe and Thorpe Phil. Trans., **167**, 207 (*1876*); Marthens. Verh. d. phys. G., **4**, 138 (*1902*).

[2]) Двѣ діаграммы поглощенія серебра соотвѣтствуютъ очень тонкому и болѣе толстому слоямъ.

ствуетъ области спектра, подлежащей исключенію. Изъ діаграммы ясно видно, что только Br и Cl имѣютъ полосы поглощенія, безъ промежутка покрывающія другъ друга. Такимъ образомъ, принципіально было рѣшено примѣнить для моего свѣтофильтра смѣсь хлора и брома. Являлся, однако, вопросъ, какъ употреблять эти элементы? Въ растворѣ, наприм., водномъ, или въ видѣ газа? Фотограммы спектровъ поглощенія хлорной и бромной воды указали на очень интересный фактъ: а именно оказалось, что эти спектры совершенно различны со спектрами поглощенія хлорнаго и бромнаго газовъ. Такое различіе нужно по всей вѣроятности отнести къ образованію комплексныхъ молекулъ между галоидомъ и водою. Во всякомъ случаѣ для нашихъ цѣлей нужно было примѣнять хлоръ и бромъ въ газообразномъ видѣ, такъ какъ только ихъ спектры поглощенія соотвѣтствовали нашимъ требованіямъ.

Прежде чѣмъ перейти къ количественному опредѣленію поглощающей способности брома и хлора я испыталъ смѣсь ихъ въ качествѣ свѣтофильтра въ опытѣ, аналогичномъ лемановскому. Лучи отъ вольтовой дуги между мѣдью и желѣзомъ приходили черезъ смѣсь брома и хлора, заключенную въ сосудъ съ двумя кварцевыми окошечками. Видимыми оставались только красные и незначительная часть желтыхъ и зеленыхъ лучей. Пучекъ такого свѣта, направленный на растворъ эскулина въ кварцевомъ сосудѣ заставлялъ его сильно флуоресцировать. Въ томъ, что флуоресценція эта не производилась видимыми красными и желтыми лучами, легко было убѣдиться, поставивъ на пути лучей экранъ изъ прозрачнаго стекла; — флуоресценція тотчасъ прекращалась, хотя видимые лучи свободно проходили сквозь стекло. Значитъ въ данномъ случаѣ, какъ и въ опытахъ Лемана, флуоресценція производилась ультрафіолетовыми лучами, не задерживающимися въ моемъ свѣтофильтрѣ. Однако, аналогія между Лемановскимъ и моимъ свѣтофильтромъ этимъ и заканчивалась. Весьма легко было показать, что ультрафіолетовые лучи, вызывающіе флуоресценцію въ моемъ и въ лемановскомъ опытѣ, принадлежали къ разнымъ областямъ спектра. Достаточно было мнѣ поставить на пути лучей кварцевый сосудъ съ $CuSO_4$, чтобы флуоресценція тотчасъ прекратилась. Между тѣмъ какъ Леманъ употреблялъ этотъ растворъ, какъ одинъ изъ компонентовъ своего свѣтофильтра, поглощавшій у него видимые и пропускавшій ультрафіолетовые лучи. Такимъ образомъ, на этомъ опытѣ можно было наглядно убѣдиться, что черезъ смѣсь брома и хлора проходятъ только болѣе короткіе ультрафіолетовые лучи.

Теперь оставалось количественно опредѣлить коэффиціентъ поглощенія для различныхъ длинъ волнъ у брома и хлора. Опредѣленія эти приходилось дѣлать въ ультрафіолетовой части спектра, слѣдовательно, нельзя было воспользоваться спектрофотометромъ. Поэтому я обратился къ фотографическому способу, выработанному Анри [1]). Онъ состоитъ въ томъ, что на пластинкѣ снимаютъ цѣлый рядъ спектровъ черезъ абсорбенсъ и безъ него, чередуя ихъ между собою; время фотографированія черезъ абсорбенсъ мѣняютъ въ возможно обширномъ интервалѣ, время непосредственныхъ экспозицій не измѣняется (въ послѣдующемъ изложеніи я буду обозначать его, какъ t_o, а мѣняющееся время экспозиціи черезъ фильтръ какъ t_x). Такимъ образомъ около всякаго спектра поглощенія имѣется сравнительный спектръ, снятый безъ поглотителя. Затѣмъ для каждой спектральной линіи даннаго источника свѣта отыскиваютъ на пластинкѣ два такихъ сосѣднихъ спектра (спектръ поглощенія и спектръ сравнительный, въ которыхъ данная линія произвела одинаковое почернѣніе пластинки. Времена экспозицій того и другого спектра намъ извѣстны, а по закону Шварцшильда [2]) существуетъ такое простое отношеніе между временемъ экспозиціи и интенсивностью свѣта въ случаѣ одинаковаго почернѣнія

$$\frac{J_x}{J_o} = \left(\frac{t_o}{t_x}\right)^n = 10^{-E.C.X} \quad . \; . \; . \; . \; . \; (5)$$

отсюда коэффиціентъ поглощенія E опредѣляется какъ

$$E = \frac{n}{c \,.\, x} \cdot (\log t_x - \log t_o) \quad . \; . \; . \; . \; . \; (6)$$

Показатель степени n въ этихъ формулахъ есть характеристика даннаго сорта пластинокъ и значитъ долженъ быть опредѣленъ заранѣе. Обычно онъ колеблется отъ 0,8 до 1. Анри работалъ съ пластинками англійской фабрики Вратенъ, на этихъ же пластинкахъ производились и мои фотограммы. Онъ беретъ показатель n равнымъ 0,9; измѣренія, сдѣланныя для тѣхъ же пластинокъ въ здѣшней фотохимической лабораторіи по способу проф. И. С. Плотникова [3]) при помощи поляризаціоннаго колориметра Крюсса, дали величину n равной 0,87; этой величиной пользовался и я въ своихъ вычисленіяхъ.

---

[1]) Henri. C. R., **152**, **153**, 535, 1629, 265 (*1911*); Journ. de Phyz. (*1913*) юль; Physik. Zeit., **14** (*1913*), 516.

[2]) Schwarzschild. Jahrb. d. Photographie, *1900*, 161.

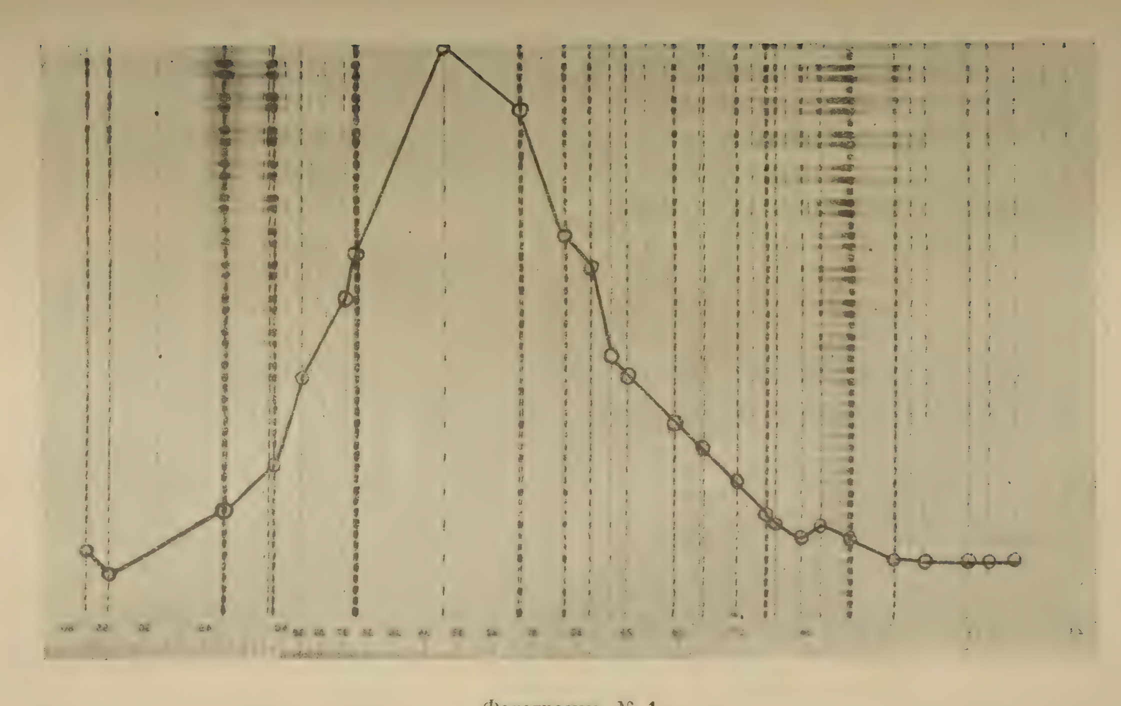
[3]) И. С. Плотниковъ. Изслѣдованія фотохим. явлен. 2-я часть. Москва (*1915*).

Вся трудность способа Анри состоитъ въ опредѣленіи одинаковости почернѣнія пластинки. Для этой цѣли Анри пользовался микрофотометромъ, но и онъ не исключаетъ чисто внѣшнихъ препятствій къ точности опредѣленія, заключающихся въ физіологическомъ устройствѣ глаза. Не говоря уже объ утомляемости, приходится сравнивать почернѣнія весьма различной силы, а къ этому, несомнѣнно, глазъ будетъ относиться различно. Кромѣ того, сравниваемыя почернѣнія имѣютъ различную ширину, а это ведетъ къ несомнѣнному оптическому обману при опредѣленіи одинаковости почернѣнія. Для устраненія такого неудобства я разсматривалъ фотограммы сквозь черный экранъ, имѣющій во всю свою длину узкую прозрачную щель. Такимъ образомъ, всѣ сравниваемыя между собою почернѣнія имѣли одинаковую ширину щели экрана. Все это лишаетъ способъ Анри извѣстной точности, однако мы не имѣемъ никакого иного способа, столь же простого и болѣе точнаго, да и кромѣ того точность и этого способа вполнѣ достаточна для количественной характеристики свѣтофильтра. Анри въ своихъ опытахъ снималъ на одной пластинкѣ 45 спектровъ, двадцать два изъ нихъ были сравнительные, а двадцать три—спектры поглощенія, такимъ большимъ количествомъ спектровъ абсорбціи достигалась возможность болѣе тонкихъ градацій въ измѣненіи времени отдѣльныхъ экспозицій, а въ результатѣ большая точность опредѣленій. Преслѣдуя ту же цѣль, я помѣстилъ на пластинкѣ 54 спектра и кромѣ того распредѣлилъ ихъ такъ, что послѣ двухъ абсорбціонныхъ спектровъ приходился одинъ сравнительный, такимъ образомъ, сосѣдство каждаго абсорбціоннаго спектра со сравнительнымъ не нарушалось, а число абсорбціонныхъ спектровъ увеличилось съ 23-хъ до 34-хъ. Ниже приведена репродукція одной изъ полученныхъ мною фотограммъ.

Трудность даннаго случая заключалась еще и въ газообразномъ состояніи компонентовъ моего свѣтофильтра, что значительно осложняло задачу точнаго опредѣленія концентрацій брома и хлора.

Когда Cl или Br употреблялись отдѣльно другъ отъ друга, они улавливались растворомъ KJ и оттуда опредѣлялись титрованіемъ гипосульфитомъ. Изъ цѣлаго ряда опытовъ наполненія абсорбціоннаго сосуда хлоромъ было установлено, что количество заключающагося хлора можетъ быть съ достаточной точностью вычислено по барометрическимъ и температурнымъ даннымъ.

Подобныя вычисленія относительно брома не давали одно-



Фотограмма № 1.

значныхъ результатовъ, поэтому бромъ всегда опредѣлялся титрованіемъ или, иногда, въ видѣ бромистаго серебра. Когда абсорпціонный сосудъ наполнялся смѣсью брома и хлора, то оба компонента опредѣлялись или по способу Янаша-Классена, полученіемъ смѣси $AgBr$ и $AgCl$, фильтрованіемъ этого осадка черезъ асбестъ въ тугоплавкой трубкѣ и накаливанія смѣси $AgBr$ и $AgCl$ въ струѣ хлора для переведенія всего серебра въ хлористое или нѣсколько болѣе сложнымъ способомъ, возстановленіемъ смѣси $AgBr$ и $AgCl$ цинковой пылью и сѣрной кислотой и выдѣленіемъ брома изъ растворимой смѣси бромистаго и хлористаго цинка перманганатомъ калія по способу Янаша, причемъ предварительно къ раствору прибавлялся избытокъ KOH, послѣ чего онъ подкислялся сѣрной кислотой и туда прибавлялась уксусная кислота. Привожу численные разультаты двухъ опредѣленій, сдѣланныхъ по этимъ двумъ методамъ.

При опредѣленіи первымъ способомъ было найдено: смѣси $AgBr + AgCl = 0{,}09406$ гр. Послѣ прокаливанія трубки въ струѣ хлора $= 0{,}08872$ гр. Разница $D = 0{,}00534$ гр. Атомный вѣсъ хлора $= 35{,}45$; атомный вѣсъ брома $= 79{,}96$. Молекулярный вѣсъ $AgCl = 143{,}38$; молекул. вѣсъ $AgBr = 187{,}89$; разница $AgBr - AgCl = 44{,}51$, отсюда количество брома x опредѣляется по пропорціи $44{,}51 : D = 79{,}96 : x$; значитъ въ данномъ случаѣ

$$x = \frac{79{,}96}{44{,}51} = 0{,}009364 \text{ гр.}$$

Такъ какъ объемъ сосуда, въ которомъ находился бромъ, былъ равенъ 41 куб. сант., то молярная концентрація брома $C_{B_2} = 0{,}002402$. Зная количество брома въ смѣси $AgBr + AgCl$ нетрудно вычислить и количество хлора; оно равнялось 0,017805 гр. Объемъ сосуда съ хлоромъ равенъ 86 куб. сант., поэтому молярная концентрація хлора $C_{Cl} = 0{,}02189$;

Опредѣленія, сдѣланныя вторымъ методомъ, дали слѣдующіе результаты: вѣсъ смѣси $AgBr + AgCl$ равнялся 0,70273 гр. Послѣ возстановленія цинковой пылью и удаленія брома онъ улавливался растворомъ KJ, и опредѣлялся титрованіемъ. 50 куб. сант. раствора іодистаго калія, въ которыхъ улавливался бромъ, были разбавлены до 100 куб. сант. и изъ нихъ 10 куб. сант. титровались $\frac{1}{100}$ н. растворомъ гипосульфита; пять титрованій дали слѣдующіе результаты: 8,26 к. с.; 8,19 к. с.; 8,20 к. с.; 8,24 и 8,21 к. с. въ среднемъ 8,22 куб. сант.

Отсюда все количество вытѣсненнаго брома равнялось 0,06574 гр.

Хлоръ, оставшійся въ уксуснокисломъ растворѣ, могъ быть опредѣленъ по разности, но для провѣрки точности метода я вновь осадилъ его азотнокислымъ серебромъ и опредѣлилъ въ видѣ $AgCl$; сумма вѣсовъ этого послѣдняго и брома, перечисленнаго на бромистое серебро, теоретически должна была равняться вѣсу смѣси $AgBr$ и $AgCl$, полученной въ началѣ опредѣленія. Практически полученныя числовыя данныя слѣдующія: вѣсъ смѣси $AgBr + AgCl = 0{,}70273$ гр., а сумма вѣсовъ $AgCl$ и $AgBr$ изъ послѣднихъ опредѣленій $= 0{,}73014$ гр. Отсюда видно, что такой способъ хотя и очень сложенъ, но можетъ быть доведенъ до очень хорошей степени точности.

Перехожу теперь къ опредѣленію коэффиціента поглощенія хлора и брома. Для этого было сдѣлано по нѣскольку снимковъ абсорбціи хлора, брома и смѣси ихъ обоихъ, кромѣ того, имѣя въ своемъ распоряженіи двойной кварцевый сосудъ, я наполнялъ каждое изъ его отдѣленій одно хлоромъ, другое бромомъ, затѣмъ снималъ черезъ этотъ сосудъ спектры поглощенія—одинъ разъ, когда оба отдѣленія его были разобщены и въ другой разъ, когда съ помощью крана было установлено между ними сообщеніе и проходило достаточно времени, чтобы Br и Cl продиффундировали другъ въ друга и смѣшались. Такая постановка опыта имѣла не только чисто практическій, но и теоретическій интересъ. Вычисляя результаты, полученные отъ фотографированія разобщенныхъ и смѣшанныхъ компонентовъ, по формуламъ, выведеннымъ мною ниже, я могъ экспериментальнымъ путемъ убѣдиться въ правильности теоретически сдѣланной мною предпосылки, заключающейся въ томъ, что смѣсь хлора и брома должна слѣдовать закону Бера, т. е. въ ней не должно происходить никакихъ молекулярныхъ превращеній ни въ силу измѣненія концентрацій, ни въ силу химическаго взаимодѣйствія между хлоромъ и бромомъ. Каждыя фотограммы производились при разныхъ концентраціяхъ Br и Cl и при разныхъ продолжительностяхъ экспозиціи какъ сравнительныхъ, такъ и абсорбціонныхъ спектровъ. Послѣ сдѣланныхъ вычисленій оказалось, что величины, полученныя изъ различныхъ экспериментальныхъ данныхъ для коэффиціентовъ поглощенія; отличаются другъ отъ другъ не болѣе чѣмъ на 5%. Нижеслѣдующая таблица содержитъ величины коэффиціентовъ поглощенія для брома и хлора E'_{Br} и E'_{Cl}; E''_{Br} и E''_{Cl}, полученныя изъ четырехъ фотограммъ; двухъ для брома и двухъ для хлора, а кромѣ того среднія величины E_{Br} и E_{Cl}, вычисленныя изъ этихъ экспериментальныхъ данныхъ.

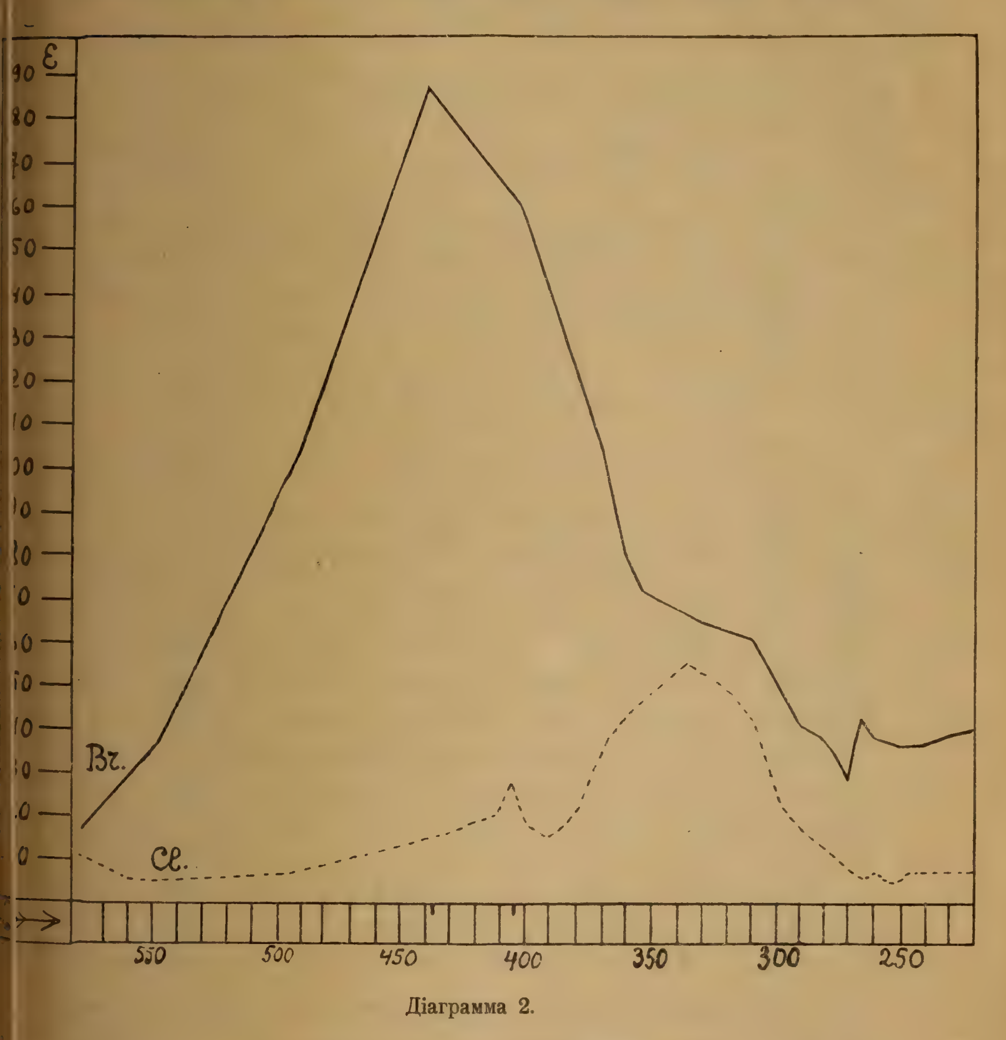
Таблица I.

Среднія E_{Cl}.	E''_{Cl}.	E'_{Cl}.	Длина волнъ кварцевой лампы λ.	E'_{Br}.	E''_{Br}.	Средн. E_{Br}.
7,9	8,1	7,7	579,0	17,1	17,9	**17,5**
6,0	6,3	5,7	546,0	38,3	36,3	**37**
—	—	—	496,0	48,4	51,2	**50**
15	14,7	15,3	435,9	185,7	192	**189**
20,5	20	21,0	410,0	—	—	—
27	26,4	27,6	404,8	160	165	**162**
—	—	—	398,4	—	—	—
18	18,4	17,6	390,6	138,6	142,6	**140,1**
15,2	14,9	15,5	386,0	—	—	—
18	17,7	18,3	382,0	—	—	—
20,8	20,4	21,2	379,1	113,4	118	**115**
33	32,2	33,8	375,0	113,4	110	**112**
—	—	—	370,0	—	—	—
38,2	39,1	37,3	365,0	98	102	**100**
—	—	—	359,2	—	—	—
44	45	43	356,0	73,5	70,5	**72**
51,5	50,2	52,8	339,1	67,1	69,7	**68**
54	53	55	334,3	—	—	—
43,5	44,6	42,4	313,0	62,5	64,5	**63**
32	31,1	32,9	302,0	54,3	51,7	**53**
21	21,5	20,5	296,7	48,4	46	**47,2**
19,2	19,6	18,8	292,5	51,4	46,8	**48**
17,1	17,4	16,8	289,3	41,8	40	**41**

Среднія $E_{Cl.}$	$E''_{Cl.}$	$E'_{Cl.}$	Длина волнъ кварцевой лампы λ.	$E'_{Br.}$	$E''_{Br.}$	Средн. $E_{Br.}$
16,5	16,8	16,2	287,2	—	—	—
—	—	—	282,1	—	—	—
12,8	13,1	12,5	280,6	38,3	37	37,2
9	9,2	8,8	275,9	30,6	29,7	30,1
8,1	8,3	7,9	270,1	—	—	—
7,5	7,5	7,5	267,7	—	—	—
7	7,5	6,5	265,0	38,3	34	33,2
7	7,2	6,8	264,1	41,8	41,1	42,1
7	7,2	6,8	262,6	38,3	38,4	37,5
—	—	—	261,1	—	—	—
—	—	—	257,5	—	—	—
4,6	4,6	4,6	253,6	34,6	37	35,8
—	—	—	249,5	—	—	—
4,2	4,0	4,4	245,2	—	—	—
—	—	—	241,3	—	—	—
—	—	—	238,6	—	—	—
6	6,1	5,9	234,7	34,6	37	36,5
6	6,2	5,8	232,6	38,3	37,7	37
6	6,1	5,9	230,8	38,3	38,4	38
6	6,1	5,9	226,3	41,8	39,8	40,3

Соотвѣтственно этимъ даннымъ составлены кривыя поглощенія брома и хлора, по которымъ можно уже видѣть, насколько оба элемента подходятъ для требуемаго свѣтофильтра, по нимъ же можно приблизительно судить о взаимныхъ концентраціяхъ брома и хлора для достиженія желаемаго эффекта поглощенія (діаграмма № 2).

Чтобы дать болѣе ясное представленіе о ходѣ самихъ вычисленій по полученной спектрограммѣ, приведу болѣе подробныя числовыя данныя для снимка, по которому было опредѣлено E'_{Br}. Сравнительный спектръ снимался пять секундъ, время экспози-



Діаграмма 2.

цій варіировалось отъ 6,5 до 120 сек. Въ нижеприведенной таблицѣ II величины t_x расположены въ томъ порядкѣ, въ какомъ дѣлались снимки на данномъ негативѣ, числа λ, стоящія противъ нихъ, обозначаютъ тѣ линіи спектра кварцевой лампы, которыя при данной экспозиціи вызвали почернѣніе, одинаковое со сравни-

тельнымъ спектромъ; слѣдующая графа таблицы содержитъ приведенныя уже раньше величины для коэффиціента поглощенія E_{Br}. Коэффиціентъ этотъ вычислялся по формулѣ (6)

$$E = \frac{n}{C.X} \cdot (\log t_x - \log t_o).$$

въ данномъ случаѣ $n = 0{,}87$; концентрація $C_{Br} = 0{,}00439$ толщина слоя $x = 1{,}29$, и $t_o = 5$. Подставляя въ формулу всѣ эти числа, а также соотвѣтствующія величины для t_x получимъ, корреспондирующія значенія E_{Br}. Какъ мы видимъ изъ таблицы, для экспозиціи въ 42 сек. началась линія спектра съ длиною волны въ 390,6 $\mu\mu$, давшая на пластинкѣ почернѣніе, одинаковое съ почернѣніемъ сравнительнаго спектра; вставивъ въ предыдущую формулу всѣ соотвѣтствующія значенія, имѣемъ:

$$E_{Br}^{390,6} = \frac{0{,}87}{0{,}00439 \times 1{,}29} \cdot (\log 42 - \log 5) = 138{,}6.$$

Послѣ того какъ коэффиціенты E_{Br} и E_{Cl} были опредѣлены, легко было бы вычислить процентъ свѣта, проходящаго черезъ тотъ или другой компонентъ **въ отдѣльности** при различныхъ концентраціяхъ и толщинахъ слоя. Но для моихъ цѣлей нужно было знать процентъ свѣта, проходящаго черезъ тотъ и другой компонентъ **вмѣстѣ**, когда они находятся или въ двойномъ свѣтофильтрѣ или въ видѣ смѣси. Математическія отношенія будутъ при этомъ несомнѣнно иныя, поэтому я перехожу теперь къ разсмотрѣнію этихъ отношеній. Сначала возьмемъ болѣе частный примѣръ двойного свѣтофильтра, а потомъ разсмотримъ болѣе общій случай, когда въ свѣтофильтрѣ находится смѣсь поглощающихъ веществъ, состоящая изъ n-числа компонентовъ.

Предоставимъ себѣ два свѣтофильтра, одинъ, наполненный хлоромъ, другой — бромомъ; концентраціи того и другого пусть будутъ C_{Cl} и C_{Br}, толщины слоевъ X_{Cl}, X_{Br}. Пусть энергія свѣта вошедшаго въ первый свѣтофильтръ J_0; энергія луча, прошедшаго черезъ свѣтофильтръ съ хлоромъ $= J_{Cl}$, прошедшаго черезъ свѣтофильтръ съ бромомъ $= J_{Br}$ и, наконецъ, пусть будетъ лучъ, прошедшій оба свѣтофильтра, имѣть энергію J_{Br+Cl}. Коэффиціентъ поглощенія хлора $= E_{Cl}$, брома — E_{Br}.

Таблица II.

$t_0 = 5$ сек.	λ	E_{Br}
$t_x = 6,5$	579,0	17,1
7,0	—	—
7,5	—	—
8,0	275,9	30,6
8,5	253,6; 238,6	34,6
9,0	546,0; 280,6; 265,0; 262,6; 232,6 230,8 . .	38,3
9,5	289,3; 264,1; 226,3	41,8
10,0	—	—
10,5	496,0; 296,7	48,4
11,0	292,5	51,4
11,5	302,0	54,3
12,0	—	—
12,5	—	—
13,0	313,0	62,5
14,0	339,1	67,1
15,5	356,0	73,5
17,0	—	—
20,0	—	—
22,5	356,0	98,0
25,0	—	—
28,5	279,1; 275,0	113,4
32,0	—	—
35,0	—	—
38,5	—	—
42,0	390,6	138,6
46,0	—	—
51,0	—	—
57,5	404,8	160,0
64,0	—	—
71,0	—	—
77,0	—	—
87,0	435,7	185,7
100,0	—	
120,0	—	

Между лучами J_o и J_{Cl} существуетъ такое отношеніе

$$J_{Cl} = J_o \cdot 10^{-E_{Cl} \cdot C_{Cl} \cdot X_{Cl}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; (7)$$

пройдя хлорный свѣтофильтръ, свѣтъ войдетъ въ свѣтофильтръ съ бромомъ уже съ интенсивностью J_{Cl} и выйдетъ черезъ него съ интенсивностью $J_{Cl + Br}$. Между этими двумя величинами существуетъ отношеніе:

$$J_{Cl + Br} = J_{Cl} \cdot 10^{-E_{Br} \cdot C_{Br} \cdot X_{Br}} \quad . \; . \; . \; (8)$$

вставляя въ это уравненіе значеніе J_{Cl} изъ уравненія (7) имѣемъ:

$$J_{Cl + Br} = J_o \cdot 10^{-(E_{Br} \cdot C_{Br} \cdot X_{Br} + E_{Cl} \cdot C_{Cl} \cdot X_{Cl})} \quad . \; . \; (9)$$

съ другой стороны, обозначая суммарный коэффиціентъ поглощенія смѣси черезъ E и приписывая ему фиктивную концентрацію C_o и толщину слоя x_o мы можемъ написать:

$$J_{Cl + Br} = J_o \cdot 10^{-E \cdot C_o X_o} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; (10)$$

откуда слѣдуетъ:

$$E \cdot C_o X_o = E_{Br} \cdot C_{Br} \cdot X_{Br} + E_{Cl} \cdot C_{Cl} \cdot X_{Cl} \quad . \; . \; (11)$$

Если мы будемъ вычислять суммарный коэффиціентъ E изъ экспериментальныхъ данныхъ (напримѣръ, изъ почернѣнія пластинокъ), то мы должны отнести его къ какой-либо реальной концентраціи и толщинѣ слоя. Естественнѣе всего вычислять его по концентраціи и толщинѣ слоя одного изъ поглощающихъ компонентовъ. Если мы возьмемъ за такой компонентъ бромъ, то получимъ

$$E \cdot C_{Br} \cdot X_{Br} = E_{Br} \cdot C_{Br} \cdot X_{Br} + E_{Cl} \cdot C_{Cl} \cdot X_{Cl} \quad . \; . \; (12)$$

или

$$E = E_{Br} + E_{Cl} \frac{C_{Cl} \cdot X_{Cl}}{C_{Br} \cdot X_{Br}} \; ; \quad . \; . \; . \; . \; . \; (13)$$

Разсмотримъ теперь общій случай: смѣсь изъ n-числа компонентовъ. Здѣсь мы не можемъ разсматривать поглощающее дѣствіе того или другого компонента въ отдѣльности и должны перейти къ дифференціальнымъ уравненіямъ.

По закону Ламберта существуетъ такая зависимость между измѣненіемъ интенсивности свѣта поглощаемаго какой-либо средой и толщиною слоя этой среды

$$-\frac{J\,d}{dx} = \alpha \, . \, J\,; \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (14)$$

Это значитъ, что измѣненіе яркости свѣта съ толщиною слоя происходитъ пропорціонально самой яркости свѣта въ данномъ мѣстѣ слоя. Коэффиціентъ пропорціональности характеризуетъ то вещество, черезъ которое проходитъ свѣтъ. Если у насъ находится смѣсь изъ n веществъ, то процессъ поглощенія свѣта съ толщиною слоя изъ n-числа процессовъ поглощенія свѣта, протекающихъ каждый пропорціонально **общему** количества свѣта въ данномъ мѣстѣ слоя. Пусть будутъ коэффиціенты пропорціональности для этихъ компонентовъ α_1; α_2; $\alpha_3 \ldots \alpha_n$. Тогда мы получимъ такое дифференціальное уравненіе

$$-\frac{dJ}{dx} = \alpha_1 J + \alpha_2 + J\alpha_3 J + \ldots \alpha_n J \quad . \quad . \quad . \qquad (15)$$

или

$$-\frac{dJ}{dx} = (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots \alpha_n) \, . \, J. \quad . \quad . \quad . \qquad (16)$$

откуда

$$J_x = J_o \, e^{-x(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots \alpha_n)} \quad . \quad . \quad . \qquad (17)$$

переходя отъ формулы Ламберта къ закону Бера и замѣняя e на 10, а α_1 α_2 $\alpha_3 \ldots$ соотвѣтственно на $k_1 c_1$; $k_2 c_2$; $k_3 c_3 \ldots k_n c_n$ получимъ

$$J_{1,2.3\ldots n} = J_o \cdot 10^{-x(k_1 c_1 + k_2 c_2 + k_3 c_3 + \ldots k_n c_n)} \quad . \qquad (18)$$

т. е. то же самое выраженіе, какое мы вывели для случая двойного свѣтофильтра. Разница заключается лишь въ томъ, что, въ случаѣ смѣси, толщина слоя x, какъ общая всѣмъ компонентамъ, выходитъ за скобки. Поэтому, если мы опредѣляли бы суммарный коэффиціентъ смѣси Br и Cl для концентраціи брома, то получили бы выраженіе

$$E = E_{Br} + E_{Cl} \frac{C_{Cl}}{C_{Br}}\,, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (19)$$

въ которомъ x не находится, такъ какъ, будучи одинаковымъ, онъ сокращается.

Величина E, какъ я уже сказалъ, не имѣетъ реальнаго физическаго значенія, такъ какъ отнесена къ произвольнымъ C и x и мѣняется съ измѣненіемъ отношенія $\frac{C_{Cl} \cdot x_{Cl}}{C_{Br} \; x_{Br}}$, или для смѣси $\frac{C_{Cl}}{C_{Br}}$; но выраженіе важно въ теоретическомъ смыслѣ, такъ какъ оно имѣетъ одинаковый видъ, какъ для случая разобщенныхъ свѣтофильтровъ, такъ и для случая смѣси, то оно позволяетъ экспериментально провѣрить вопросъ, измѣняются ли химически поглощающіе компоненты, будучи смѣшаны, или же поглощеніе ихъ остается тѣмъ же, что и въ случаѣ отдѣльныхъ свѣтофильтровъ — вопросъ и теоретически, и практически очень важный.

Я экспериментально провѣрилъ его на моемъ свѣтофильтрѣ и пришелъ къ заключенію, что хлоръ и бромъ совершенно не мѣняютъ характеръ поглощенія, будучи смѣшаны другъ съ другомъ, т. е. смѣсь газообразныхъ и сухихъ хлора и брома вполнѣ слѣдуетъ закону Бера.

Экспериментальная провѣрка состояла въ томъ, что я снялъ фотограммы Анри черезъ двойной свѣтофильтръ и черезъ смѣсь; вычислилъ E по обѣимъ фотограммамъ, отнеся его къ концентраціи и толщинѣ слоя брома, и потомъ сравнилъ полученныя данныя съ величинами E, вычисленными по выведеннымъ мною формуламъ. Какъ въ томъ, такъ и въ другомъ случаѣ совпаденіе эмпирически полученныхъ данныхъ съ теоретическими почти полное, что и указываетъ на тотъ фактъ, что хлоръ и бромъ поглощаютъ въ смѣси также нормально, какъ и въ отдѣльныхъ свѣтофильтрахъ. Въ нижеприведенной таблицѣ III даются результаты для пяти длинъ волнъ.

Теперь остается чисто практическая задача: вычислить процентъ проходящаго свѣта для нѣсколькихъ комбинацій смѣсей хлора и брома съ различными C_{Br} и C_{Cl} и выбрать изъ этихъ комбинацій наиболѣе подходящія для нашихъ цѣлей. Задача эта рѣшается весьма просто: изъ уравненія (1) имѣемъ

$$\frac{J_x}{J_o} = 10^{-E.C.X.}$$

и число процентовъ p будетъ равно:

$$p = \frac{J_x}{J_o} \cdot 100 = 10^{2-E.C.X.} \quad \ldots\ldots \quad (20)$$

если мы имѣемъ два поглощающихъ компонента, наприм., хлоръ и бромъ, то аналогично предыдущему мы получимъ

$$p_{Br} = \frac{J_{Br}}{J_o} \cdot 100 = 10^{2 - E_{Br} C_{Br} X_{Br}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

$$p_{Cl} = \frac{J_{Cl}}{J_o} \cdot 100 = 10^{2 - E_{Cl}. C_{Cl} . X_{Cl}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

если компоненты употребляются каждый самъ по себѣ. Для смѣси число процентовъ прошедшаго свѣта P будетъ опредѣляться формулой

$$P = \frac{J_{Br+Cl}}{J_o} \cdot 100 = 10^{2 - X(E_{Cl} \cdot C_{Cl} + E_{Br} \cdot C_{Br})} \quad . \quad . \quad (23)$$

Таблица III.

A) Бромъ и хлоръ въ отдѣльныхъ свѣтофильтрахъ.

$C_{Br} = 0{,}002402$; $C_{Cl} = 0{,}02189$; $X_{Br} = 0{,}61$ сн; $X_{Cl} = 0{,}68$ сн. $t_0 = 5$ сек.

λ	t_x	E_{tx}[1])	$E = E_{Br} + E_{Cl} \frac{C_{Cl.}\ X_{Cl.}}{C_{Br.}\ X_{Br.}}$
390,6 μμ	18 сек.	317,6	318,8
356,0 »	39 »	509,3	508,5
313,0 »	36 »	489,4	494,9
275,9 »	8 »	116,5	119,4
253,6 »	6 »	83,4	81,5

B) Бромъ и хлоръ въ видѣ смѣси.

$C_{Br} = 0{,}004783$; $C_{Cl} = 0{,}02223$; $X = 1{,}25$ сн. $t_0 = 5$ сек.

λ	t_x	E_{tx}	$E = E_{Br} + E_{cl} \frac{C_{Cl}}{C_{Br}}$
390,6 μμ	225 сек.	224,5	223,8
356,0 »	530 »	274,5	276,5
313,0 »	500 »	271,1	265,5
275,9 »	159 »	68,1	71,9
253,6 »	130 »	56,25	57,18

---

[1]) E_{t_x} обозначаютъ коэффиціенты, полученные изъ эксперимента, а величины E теоретически вычислены.

Весьма простое отношеніе существуетъ между величинами P, p_{Br} и p_{Cl}; выводится оно слѣдующимъ образомъ:

$$\frac{J_{Cl+Br}}{J_o} = 10^{-X.(E_{Cl}.C_{Cl}+E_{Br}.C_{Br})} = 10^{-E_{Cl}.C_{Cl}.X}\,10^{-E_{Br}.C_{Br}.X} \quad . \quad . \quad (24)$$

$$10^{-E_{Cl}.C_{Cl}X} = \frac{J_{Cl}}{J_o} \quad \text{и} \quad 10^{-E_{Br}.C_{Br}.X} = \frac{J_{Br}}{J_o}$$

отсюда слѣдуетъ, что

$$\frac{J_{Cl+Br}}{J_o} = \frac{J_{Br}}{J_o}\cdot\frac{J_{Cl}}{J_o} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (25)$$

умноживъ лѣвую и правую часть равенства на сто, имѣемъ

$$\frac{J_{Cl+Br}}{J_o}\cdot 100 = \frac{J_{Cl}}{J_o}\cdot\frac{J_{Br}}{J_o}\cdot 100 \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (26)$$

умножимъ теперь и раздѣлимъ правую часть уравненія (26) на сто, получимъ:

$$\frac{J_{Cl+Br}}{J_o}\cdot 100 = \frac{\frac{J_{Cl}}{J_o}\cdot 100\cdot\frac{J_{Br}}{J_o}\cdot 100}{100} \quad . \; . \; . \quad (27)$$

или

$$P = \frac{p_{Cl}\,.\,p_{Br}}{100}; \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (28)$$

По этой послѣдней формулѣ и были вычислены проценты проходящаго свѣта для смѣси изъ различныхъ концентрацій брома и хлора для двѣнадцати наиболѣе важныхъ линій кварцевой лампы. Были взяты слѣдующія концентраціи хлора и брома:

Cl:	0,011	(I)	Br:	0,00105	(1)
	0,022	(II)		0,0023	(2)
	0,044	(III)		0,0046	(3)
	0,088	(IV)		0,0092	(4)
	0,176	(V)		0,0184	(5)

Слѣдующая таблица V показываетъ, какой процентъ свѣта различнаго періода колебаній пропустятъ хлоръ и бромъ въ отдѣльности при вышеприведенныхъ концентраціяхъ.

Пользуясь этими величинами p_{Cl} и p_{Br}, я вычислилъ по формулѣ $P = \frac{p_{Cl}\cdot p_{Br}}{100}$ процентъ проходящаго свѣта черезъ смѣсь хлора и брома для десяти различныхъ комбинацій, изъ концентрацій выше приведенныхъ. См. таблицу № VI.

Таблица V.

λ	P_{Cl} при концентраціи хлора.					P_{Br} при концентраціи брома.				
	I.	II.	III.	IV.	V.	1.	2.	3.	4.	5.
579,0	81,9	67,2	44,9	20,2	4,1	95,9	91,2	83,1	69,0	47,7
546,0	85,9	73,8	54,5	29,7	8,8	91,4	82,2	67,6	45,7	20,9
435,9	68,4	46,8	20,1	4,8	0,2	63,3	36,8	13,5	1,8	0,03
404,8	50,0	25,5	6,5	0,4	0,002	67,6	42,4	17,9	3,2	0,1
365,0	38,2	14,6	2,1	0,05	0,0	78,5	58,9	34,7	12,0	1,4
313,0	33,2	11,0	1,2	0,02	0,0	85,9	71,6	51,3	26,3	6,9
302,0	44,5	20,0	4,0	0,2	0,0002	88,0	75,5	57,0	32,5	10,6
296,7	58,8	35,0	12,0	1,4	0,02	89,3	78,0	60,8	36,9	13,7
265,0	83,6	70,0	49,0	24,0	5,9	92,2	83,9	70,5	49,7	24,7
253,6	89,0	79,2	62,8	39,4	15,5	91,7	82,6	68,3	46,6	21,8
232,6	85,9	73,8	54,5	29,7	8,8	91,4	82,2	67,6	45,7	20,9
226,3	85,9	73,8	54,5	29,7	8,8	90,9	81,2	65,8	43,3	18,8

Таблица VI.

λ	Процентъ проходящаго свѣта черезъ смѣсь хлора и брома, состоящую изъ комбинацій.								
	1/IV	2/III	2/IV	3/III	3/V	4/II	4/IV	5/I	5/II
579,0	70,0	40,9	17,9	37,3	3,4	46,3	13,0	49,1	31,9
546,0	27,1	44,8	24,4	36,8	5,9	33,7	13,5	17,9	15,4
435,9	3,0	8,4	1,8	3,0	0,03	0,9	0,09	0,02	0,02
404,8	0,3	1,9	0,1	1,2	0,0	0,5	0,008	0,05	0,009
365,0	0,04	1,3	0,03	0,7	0,0	1,8	0,005	0,6	0,2
313,0	0,01	0,9	0,01	0,6	0,0	2,9	0,0	2,3	0,8
302,0	0,1	3,0	0,1	2,2	0,0001	6,4	0,05	4,7	2,1
296,7	0,4	9,3	1,1	7,2	0,02	12,8	0,5	8,0	4,7
265,0	22,4	24,2	20,3	34,7	4,1	34,9	12,1	20,7	17,3
253,6	36,0	51,3	28,0	42,9	10,6	36,9	18,4	19,4	17,2
232,6	27,1	44,8	24,4	36,8	5,9	33,7	13,5	18,0	15,4
226,3	26,9	44,1	24,0	35,8	5,8	31,9	12,8	19,0	13,9

Комбинація 3/III наиболѣе соотвѣтствуетъ концентраціямъ хлора и брома при обычныхъ условіяхъ давленія и температуры, т. е. для 18° и 740 мм.

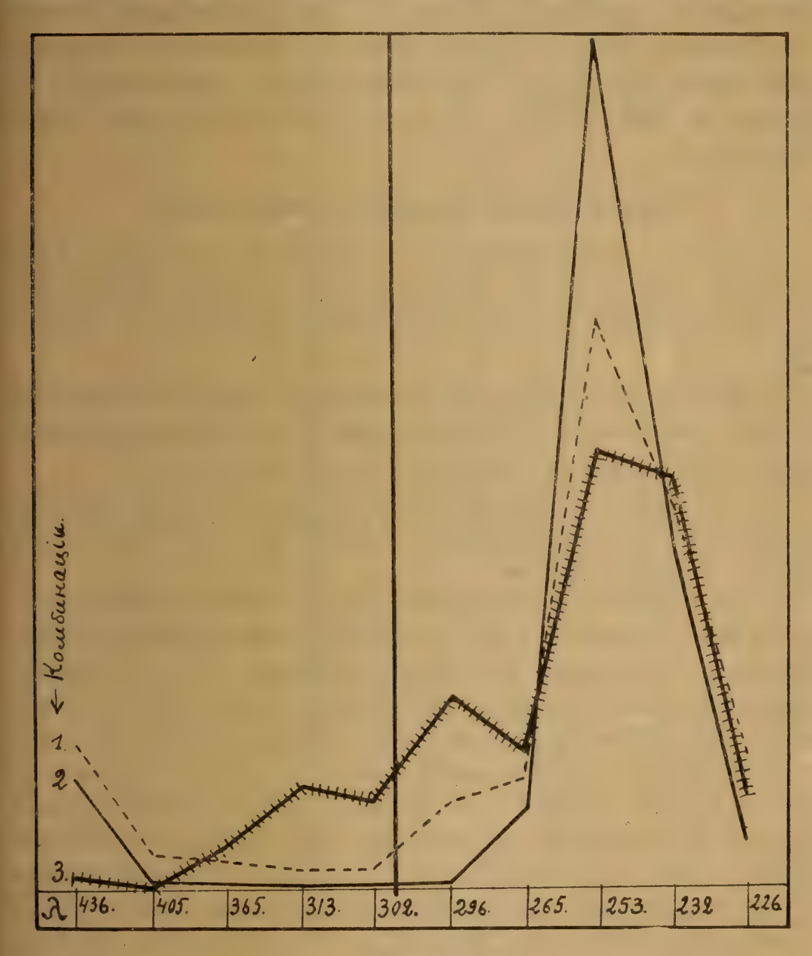
Изъ этой таблицы видно, что максимумъ прохожденія лежитъ въ видимой части спектра до 500μμ и потомъ въ ультрафіолетовой части между 250 — 240μμ. При разсчетахъ на фотохимическое дѣйствіе той или иной длины волны нужно принимать во вниманіе еще и абсолютное распредѣленіе энергіи въ линіяхъ даннаго источника свѣта. Поэтому я вычислилъ количественное распредѣленіе прошедшей черезъ свѣтофильтръ свѣтовой энергіи между десятью главными линіями ртутной лампы, принявъ всю прошедшую энергію за 100. Слѣдующая таблица № VII демонстрируетъ это распредѣленіе. Она вычислена для трехъ наиболѣе благопріятныхъ комбинацій изъ различныхъ концентрацій хлора и брома.

Таблица VII.

λ	Комбинація 3/III		Комбинація 3/V		Комбинація 5/I	
435,9	9,78	16,47%	4,74	4,752%	0,65	16,02%
404,8	2,08		0,0025		0,08	
365,0	1,59		0,0		2,91	
313,0	1,46		0,0		6,71	
302,0	1,46		0,0		5,67	
296,7	5,19	83,53%	0,041	95,248%	11,99	83,98%
265,0	7,01		4,77		8,85	
253,6	37,6		58,81		29,34	
232,6	25,8		24,78		27,07	
226,3	7,35		6,84		6,81	

Первыя пять волнъ принадлежатъ къ части спектра, подлежащей поглощенію. Второю же группой волнъ мы желаемъ воспользоваться, какъ видно изъ таблицы, для распредѣленія всей

прошедшей энергіи между этими двумя группами волнъ для всѣхъ трехъ комбинацій приблизительно одинаково, но распредѣленіе энергій въ отдѣльныхъ волнахъ значительно различается другъ отъ друга. Въ первой комбинаціи мы имѣемъ рѣзкій максимумъ, проходящей энергіи въ области между 250—232μμ, но за то не-



Діаграмма 3.

выгодно много энергіи приходится и на синюю волну 435,9μμ. Во второй комбинаціи максимумъ въ области 250—240μμ крайне рѣзокъ и энергія синяго цвѣта очень мала. Третья комбинація отличается болѣе равномѣрнымъ распредѣленіемъ энергіи во всей нижней группѣ волнъ и почти совершеннымъ исключеніемъ синяго цвѣта. Болѣе наглядно мы можемъ видѣть на діаграммѣ № 3.

Наконецъ репродукція фотограммы трехъ спектровъ желѣзно-мѣдной вольтовой дуги, снятыхъ черезъ мой свѣтофильтръ, въ которомъ бромъ и хлоръ находились въ комбинаціяхъ, приводимыхъ въ таблицѣ № VII, показываютъ, что всѣ вышеизложенныя вычисленія могутъ быть реально осуществлены въ такомъ комбинированномъ свѣтофильтрѣ и что при надлежащемъ выборѣ концентрацій брома и хлора можно въ широкихъ предѣлахъ варіировать пропускную способность моего свѣтофильтра отъ интервала 290—226 μμ до почти монохроматическаго пучка 250—240 μμ.

Краткій перечень полученныхъ результатовъ.

a) Качественнымъ изслѣдованіемъ спектрограммъ былъ найденъ свѣтлофильтръ, поглощающій область спектра между 500 и 300 μμ. Онъ представляетъ изъ себя комбинацію газообразныхъ брома и хлора.

b) Былъ разработанъ и въ нѣкоторыхъ пунктахъ усовершенствованъ фотографическій способъ Анри для опредѣленія коэффиціентовъ поглощенія въ невидимой части спектра.

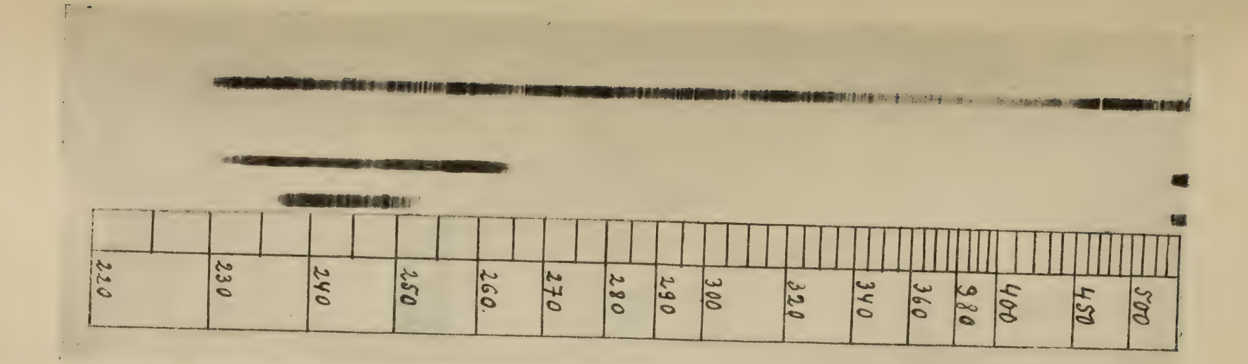
c) Съ помощью метода Анри были опредѣлены коэффиціенты поглощенія газообразныхъ брома и хлора для сорока трехъ линій спектра кварцевой лампы.

d) Была найдена математическая формулировка процесса поглощенія свѣта въ смѣсяхъ изъ нѣсколькихъ, поглощающихъ компонентовъ и съ помощью выведенныхъ формулъ былъ экспериментально изслѣдованъ вопросъ, слѣдуетъ ли смѣсь брома и хлора закону Бера? Изслѣдованіе это дало положительный результатъ.

e) Найденный свѣтофильтръ былъ подробно изученъ съ количественной стороны; найдены были комбинаціи концентрацій хлора и брома, могущія служить для отфильтровыванія участковъ спектра, область которыхъ могла быть заранѣе вычислена и опредѣлена. Ее возможно было съузить до интервалла въ 250—240 μμ.

Въ заключеніе считаю своей пріятной обязанностью выразить мою искреннюю благодарность директору лабораторіи профессору И. С. Плотникову за доставленную имъ мнѣ возможность выполнить эту работу въ его лабораторіи и за личное содѣйствіе въ ея исполненіи.

Москва.
10 марта 1915 г.



Фотограмма № 2.

Изъ лабораторіи неорганической, физической и фотохиміи проф. И. С. Плотникова Московскаго Императорскаго Университета.

О фотохимическомъ температурномъ коэффиціентѣ хлора [1]).

А. В. Назарова.

Въ настоящее время среди фотохимиковъ преобладаетъ мнѣніе, что фотохимическій эффектъ, по крайней мѣрѣ въ своей первичной стадіи, есть не что иное какъ эффектъ фотоэлектрическій. Поглощая свѣтовую энергію, молекулы „активируются" съ отщепленіемъ электроновъ и далѣе реагируютъ между собой или, съ другими молекулами также, какъ и при обыкновенныхъ темновыхъ реакціяхъ, т. е. подчиняясь закону дѣйствія массъ.

Какъ извѣстно фотоэлектрическій эффектъ не зависитъ отъ температуры, другими словами его температурный коэффиціентъ равенъ единицѣ. Слѣдовательно, и первичный періодъ фотохимической реакціи также долженъ имѣть температурнымъ коэффиціентомъ единицу. Каковъ же долженъ быть общій температурный коэффиціентъ фотохимической реакціи? Мы уже сказали, что скорость общаго фотохимическаго процесса зависитъ отъ массы активированныхъ молекулъ, что въ свою очередь зависитъ отъ количества и качества поглощеннаго свѣта — отъ скорости активированія, т. е. отъ процесса индифферентнаго къ измѣненіямъ температуры. Ужь изъ этого мы вправѣ сдѣлать заключеніе, что температурный коэффиціентъ общаго фотохимическаго процесса долженъ быть меньше обыкновеннаго температурнаго коэффиціента темновой реакціи, сильно зависящаго отъ температуры.

Опытъ показалъ, что онъ колеблется отъ 1,02 до 1,40. Эта большая близость къ единицѣ указываетъ на преимущественное значеніе первичнаго фотоэлектрическаго процесса. Мы говоримъ, конечно, все время объ чистомъ фотохимическомъ процессѣ, а не объ комбинированныхъ фотохимически-темновыхъ процессахъ.

Проф. И. С. Плотниковъ [2]), при классификаціи фотохимическихъ реакцій, обратилъ вниманіе на то, что во всѣхъ изслѣдо-

---

[1]) Доложено въ засѣданіи физико-химическаго Colloquium'а при лабораторіи проф. И. С. Плотникова 3 февраля 1915 г.

[2]) I. Plotnikow. Zeit. phys. Chem., **78**, *1912*, 579, а также И. С. Плотниковъ. „Изслѣдованіе фотохимическихъ явленій", стр. 67. Москва (*1912*).

ванныхъ случаяхъ температурные коэффиціенты группируются около трехъ величинъ: 1,04, 1,20 и 1,39. При этомъ имъ было высказано мнѣніе, что температурный коэффиціентъ, быть можетъ, является величиной характерной для структуры поглощающаго свѣтъ фотохимическаго компонента; такъ напримѣръ: въ случаѣ поглощенія свѣта молекулами, имѣющими фотохимическими компонентами іодъ и бромъ, принадлежащіе къ одной и той же группѣ періодической системы элементовъ, мы имѣемъ одинъ и тотъ же температурный коэффиціентъ: 1,40. Вмѣстѣ съ тѣмъ И. С. Плотниковъ предсказалъ, что для реакцій имѣющихъ фотохимическимъ компонентомъ хлоръ, мы должны получить тотъ же температурный коэффиціентъ 1,40.

И, дѣйствительно, въ прошломъ году A. Benrath и H. Tuchel [1]) нашли величину температурнаго коэффиціента для реакціи хлорированія воды:

$$2H_2O + 2Cl_2 = 4HCl + O_2$$

равнымъ 1,395; а я, при нижеизложенномъ изслѣдованіи реакціи присоединенія на свѣту хлора къ коричной кислотѣ въ четыреххлористомъ углеродѣ, нашелъ для нея величину температурнаго коэффиціента равнымъ 1,40.

Такимъ образомъ, предсказаніе проф. И. С. Плотникова оправдалось на опытѣ. На основаніи тѣхъ же соображеній проф. И. С. Плотниковъ на одномъ докладѣ высказалъ предположеніе, что и для фтора фотохимическій температурный коэффиціентъ долженъ быть равнымъ 1,4, а также, что аналогичную закономѣрность слѣдуетъ ожидать и у 6-ой группы періодической системы, именно, у сѣры, селена и теллура. Величину же температурнаго коэффиціента для этой группы пока точно предсказать трудно, но, по всей вѣроятности, по предположенію проф. Плотникова, она тоже будетъ равной 1,40.

Нѣсколько лѣтъ тому назадъ R. Luther и E. Goldberg [2]) на основаніи всѣхъ прежде изслѣдованныхъ случаевъ, а также своихъ, правда, очень приблизительныхъ опытовъ, высказали предположеніе, что всѣ фотохимическія реакціи, съ хлоромъ въ качествѣ поглощающаго свѣтъ компонента, въ присутствіи слѣдовъ кислорода, даютъ индукціонный періодъ.

---

[1]) A. Benrath und Tuchel. Zeit. wissenschaft. Photographie, **13**, 383 (*1913—1914*).

[2]) R. Luther und E. Goldberg. Zeit. phys. Chem., **56** (*1906*), 43.

A. Benrath и H. Tuchel при своемъ вышеупомянутомъ изслѣдованіи никакой индукціи не замѣтили и вообще о ней даже не упоминаютъ. Я же при изученіи реакціи присоединенія хлора къ коричной кислотѣ при первыхъ же опытахъ столкнулся съ индукціоннымъ періодомъ. Совершенно освободиться отъ него, т. е. возможно обезкислородить реакціонную смѣсь, мнѣ пока не удалось въ виду различныхъ техническихъ затрудненій. Поэтому я при опредѣленіи температурнаго коэффиціента обращалъ главное вниманіе на то, чтобы имѣть реакціонныя смѣси по возможности съ одинаковымъ содержаніемъ кислорода, т. е. дающія одинаковый индукціонный періодъ.

Я употреблялъ 0,05 норм. растворъ коричной кислоты въ четыреххлористомъ углеродѣ. Къ сожалѣнію нельзя брать кислоту болѣе сильной концентраціи, ибо уже 0,0667 норм. выпадаетъ изъ раствора при $+5°$. Коричная кислота и четыреххлористый углеродъ брались отъ фирмъ Kahlbaum и Ферейнъ; эта разница въ происхожденіи не сказалась на скорости фотохимическаго процесса. Четыреххлористый углеродъ перегонялся въ предѣлахъ 0,1°. При 75,5° хлоръ добывался въ Вюрцевской колбѣ дѣйствіемъ конц. соляной кислоты на измельченный марганцово-кислый калій и пропускался для осушенія черезъ конц. сѣрную кислоту. Насыщеніе хлоромъ четыреххлористаго углерода идетъ очень быстро $(2' - 3')$. Титръ раствора опредѣлялся титрованіемъ гипосульфитомъ (0,1, 0,01 и 0,02 норм.). Послѣ сливанія растворовъ кислоты и хлора полученная реакціонная смѣсь слегка перемѣшивалась и до наполненія реакціонныхъ сосудовъ оставалась въ темнотѣ.

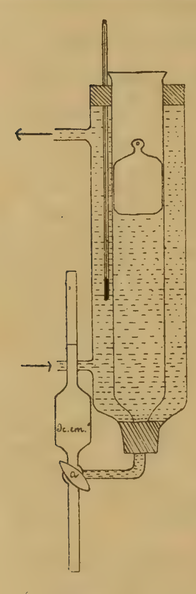
Тѣмъ временемъ въ свѣтовомъ термостатѣ [1]) двѣ трубки устанавливались на двѣ желательныхъ температуры и освѣщались заранѣе увіольной лампой. Заранѣе освѣщать необходимо потому, что, во-первыхъ, лампа должна разгорѣться, чтобы не мѣнять своей интенсивности, а, во-вторыхъ, чтобы температуры въ трубкахъ установились при горящей лампѣ. Во всѣхъ опытахъ сила тока въ лампѣ была 3,6 ампера. Температура колебалась не болѣе какъ 0,1°. Разстояніе отъ лампы до реакціонныхъ трубокъ = 11 сант. Внутренній діаметръ трубокъ = 2 сант.

Особенныхъ предосторожностей требуетъ наполненіе реакціонныхъ сосудовъ. Во избѣжаніе потери хлора реакціонную смѣсь

---

[1]) I. Plotnikow. „Photochemische Versuchstechnik". Leipzig, стр. 68 (*1912*).

наливаютъ изъ пипетки или дѣлительной воронки, оттянутый конецъ которой опущенъ на самое дно реакціонныхъ трубокъ. Во время наполненія трубокъ онѣ закрыты черной матеріей и начало реакціи считается съ момента начала освѣщенія. Параллельно свѣтовой реакціи въ темновомъ термостатѣ велась всегда при той же температурѣ темновая реакція; наполненіе и этихъ реакціонныхъ сосудовъ сопровождалось тѣми же предосторожностями. Количество прореагировавшаго въ нихъ хлора за извѣстный промежутокъ времени всегда отнималось изъ количества хлора прореагировавшаго за то же время на свѣту. Концентрація хлора опредѣлялась титрованіемъ гипосульфитомъ 0,1, 0,02 и 0,01 норм.


Фиг. 1.

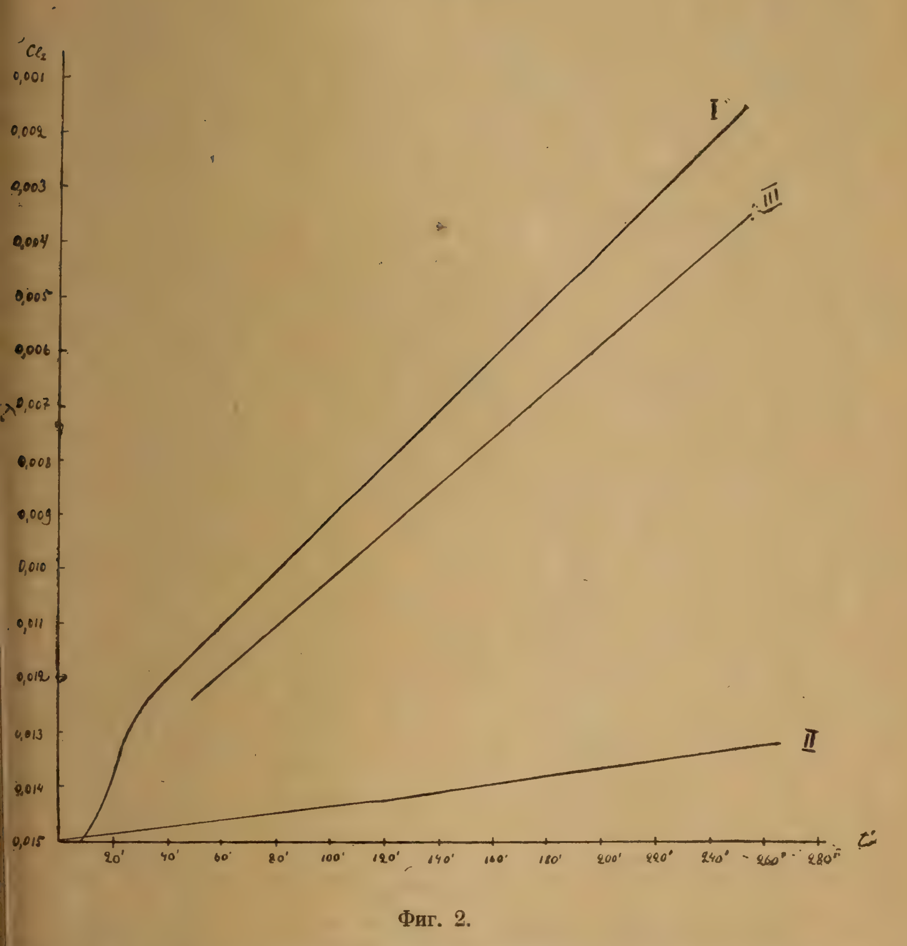
Я нашелъ, что при переливаніи растворовъ хлора въ четыреххлористомъ углеродѣ концентраціей не сильнѣе 0,02 норм. не замѣчается утечка хлора при комнатной температурѣ; но она становится замѣтной при температурахъ около $+30^{\circ}$ и болѣе сильныхъ концентраціяхъ. Поэтому, чтобы избѣжать улетучиванія хлора при отливаніи порцій для титрованія и при вторичномъ переливаніи изъ пипетки въ эрленмейеровскую колбу, мной была сконструирована пипетка, непосредственно примыкающая къ реакціонной трубкѣ.

На фиг. 1 представлена такая реакціонная трубка, соединенная съ пипеткой, (*a*—трехходовой кранъ). Поверхность раствора іодистаго калія въ эрленмейеровской колбѣ для титрованія подносилась къ самому носику пипетки; благодаря тяжести четыреххлористаго углерода выливаніе происходитъ очень быстро и одна, постоянно остающаяся въ носикѣ пипетки, капля не принималась во вниманіе, какъ при титрованіи, такъ и при градуированіи пипетки. Точность титрованія такой пипетки не ниже общепринятой (до 0,03 куб. сант.). Передъ набираніемъ порціи для титрованія, черезъ пипетку отливались 2 куб. сант. реакціонной смѣси изъ вреднаго пространства, соединяющаго пипетку съ реакціонной трубкой. Съ внѣшней стороны пипетка, какъ и соединительная ея трубка были покрыты желатиннымъ растворомъ оранжевой краски, не пропускающей синихъ химически активныхъ лучей.

Привожу примѣръ вычисленія чисто-свѣтового процесса по даннымъ опыта на свѣту и въ темнотѣ. Въ основу всѣхъ этихъ

вычисленій положенъ принципъ аддитивности фотохимическихъ и темновыхъ процессовъ [1]). Въ виду того, что послѣ индукціоннаго періода процессъ протекаетъ практически линейно, я вычислялъ константу реакціи по формулѣ:

$$K = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$$



Фиг. 2.

гдѣ C_1 и C_2 концентраціи прореагировавшаго на свѣту хлора; а t_1 и t_2 соотвѣтствующее время.

Таблица I представляетъ суммарный процессъ на свѣту, т. е. комбинированную свѣтовую и темновую реакцію.

[1]) I. Plotnikow. Zeit. phys. Chem., **58** *(1907)*, а также „Кинетика фотохимическихъ реакцій" И. С. Плотниковъ. Магистер. диссер. Москва *(1908)*, стр. 95.

Таблица II представляетъ чисто темновую реакцію при той же температурѣ и на фиг. 2 оба процесса представлены графически кривыми I и II. Подъ Cl_2 въ таблицахъ подразумѣвается концентрація не прореагировавшаго хлора (норм.). Наконецъ, въ таблицѣ III представленъ чисто-свѣтовой процессъ, вычисленный на основаніи 3-го основного закона и представленный кривой III. Въ этой таблицѣ C означаетъ концентрацію прореагировавшаго хлора (норм.), а K — константу, вычисленную по вышенаписанной формулѣ. Тѣ же обозначенія остаются и для другихъ серій опытовъ. Въ каждой серіи опыты производились при строго одинаковыхъ условіяхъ, какъ то силы свѣта, одной порціи растворителя, одновременности приготовленія растворовъ, одинаковости ихъ концентрацій и т. д.

1-ая Серія.

ТАБЛИЦА I.

На свѣту.

Концентрація коричной кислоты = 0,04545 норм.

Температура = + 18°.

t'	Cl_2
0	0,01498
8	0,01500
16	0,01477
30	0,01350
50	0,01245
75	0,01114
105	0,00955
135	0,00798
165	0,00640
195	0,00475
225	0,00334
255	0,00160

ТАБЛИЦА II.

Въ темнотѣ.

Концентрація коричной кислоты = 0,04545 норм.

Температура = + 18°.

t'	Cl_2
0	0,01496
25	0,01479
120	0.01440
205	0,01375
265	0,01340

ТАБЛИЦА III.

Чисто-свѣтовой процессъ.

Температура = + 18°.

t'	Cl_2 ост.	C (хлоръ прореаг.)	$K \cdot 10^6$
50	0,01285	0,00215	—
75	0,01270	0,00330	46
105	0,01025	0,00475	48
135	0,00880	0,00620	45
165	0,00735	0,00765	48
195	0,00605	0,00895	43
225	0,00475	0,01025	45
255	0,00350	0,01150	42
		Среднее . . .	45

Такъ какъ реакція даетъ очень замѣтный индукціонный періодъ, то первая константа была вычислена только черезъ 50′ послѣ начала реакціи. Также поступлено и при вычисленіи слѣдующихъ таблицъ для реакціи при + 8°.

ТАБЛИЦА IV.

На свѣту.

Концентрація коричной кислоты = 0,04545 норм.

Температура = + 8°.

t'	Cl_2
0	0,01500
11	0,01501
20	0,01470
35	0,01402
55	0,01340
80	0,01223
110	0,01135
140	0,01026
170	0,00910
200	0,00795
230	0,00696
260	0,00570

ТАБЛИЦА V.

Въ темнотѣ.

Концентрація коричной кислоты = 0,04545 норм.

Температура = + 8°.

t'	Cl_2
0	0,01499
95	0,01475
160	0,01470
270	0,01451

ТАБЛИЦА VI.

Чисто-свѣтовой процессъ.

Температура = + 8°.

t'	Cl_2 (ост.)	C (прореаг.)	$K \cdot 10^6$
35	0,01425	0,00075	—
55	0,01350	0,00150	34
80	0,01265	0,00235	35
110	0,01160	0,00340	33
140	0,01060	0,00440	32
170	0,00965	0,00535	30
200	0,00875	0,00620	33
230	0,00780	0,00710	33
260	0,00690	0,00810	30
		Среднее . . .	32

Изъ этой серіи опытовъ мы получаемъ температурный коэффиціентъ чисто-свѣтового процесса равнымъ:

$$\frac{K_{18}}{K_8} = \frac{45}{32} = 1,406.$$

2-ая Серія.

ТАБЛИЦА VII.

На свѣту.

Концентрація коричной кислоты = 0,04545 норм.

Температура = + 31°.

t'	Cl_2
0	0,00957
10	0,00893
23	0,00832
39	0,00760
69	0,00640
104	0,00482
134	0,00362
164	0,00240
194	0,00144
224	0,00060

ТАБЛИЦА VIII.

Въ темнотѣ.

Концентрація коричной кислоты = 0,04545 норм.

Температура = + 31°.

t'	Cl_2
0	0,00953
62	0,00868
83	0,00849
130	0,00813
152	0,00798

Въ опытахъ индукціонный періодъ по прошествіи 10′ съ начала освѣщенія уже не замѣтенъ, что позволяетъ вычислять константу съ самаго начала реакціи.

ТАБЛИЦА IX.

Чисто-свѣтовой процессъ.

Температура = 31°.

t'	C	$K \cdot 10^6$
10	0,00035	35
23	0,00075	33,5
39	0,00130	33
69	0,00230	33,5
104	0,00350	34
134	0,00510	33
	Среднее . .	33

ТАБЛИЦА X.

На свѣту.

Концентрація коричной кислоты = 0,04545. норм.

Температура = + 21°.

t'	Cl_2
5	0,00953
16	0,00918
28	0,00859
46	0,00810
74	0,00726
114	0,00625
144	0,00550
174	0,00472
204	0,00398
234	0,00327

ТАБЛИЦА XI.

Въ темнотѣ.

Концентрація коричной кислоты = 0,04545 норм.

Температура = + 21°.

t'	Cl_2
0	0,00954
87	0,00922
127	0,00904
150	0,00898

ТАБЛИЦА XII.

Чисто-свѣтовой процессъ.

Температ. = + 21°.

t'	C	$K \cdot 10^6$
5	0,00013	26
16	0,00035	22
28	0,00070	25
46	0,00115	25
74	0,00170	23
114	0,00270	24
144	0,00350	24
174	0,00412	24
204	0,00470	23
234	0,00545	23
	Среднее . .	24

Эта серія опытовъ даетъ намъ температурный коэффиціентъ:

$$\frac{K_{31}}{K_{21}} = \frac{33,5}{24} = 1,400.$$

3-я Серія.

ТАБЛИЦА XIII.

На свѣту.

Концентрація коричной кислоты = 0,04545 норм.

Температура = + 29°.

t'	Cl_2
0	0,01600
10	0,01534
20	0,01450
35	0,01330
60	0,01139
90	0,00935
120	0,00710
180	0,00310

ТАБЛИЦА XIV.

Въ темнотѣ.

Концентрація коричной кислоты = 0,04545 норм.

Температура = + 29°.

t'	Cl_2
0	0,01605
65	0,01481
95	0,01442
125	0,01402
210	0,01320

ТАБЛИЦА XV.

Чисто-свѣтовой процессъ.

Темпер. = + 29°.

t'	C	$K.10^6$
10	0,00060	60
20	0,00120	60
35	0,00210	60
60	0,00350	58
90	0,00515	57
120	0,00700	58
150	0,00870	58
180	0,01050	58
	Среднее. . .	59

ТАБЛИЦА XVI.

На свѣту.

Концентрація коричной кислоты = 0,04545 норм.

Температура = + 19°.

t'	Cl_2
5	0,01602
15	0,01559
25	0,01500
40	0,01411
70	0,01270
100	0,01114
130	0,00970
160	0,00815
190	0,00688
220	0,00545

ТАБЛИЦА XVII.

Въ темнотѣ.

Концентрація коричной кислоты = 0,04545 норм.

Температура = + 19°.

t'	Cl_2
0	0,01605
95	0,01555
105	0,01530
135	0,01512
215	0,01450

Р е а к ц і я.	А в т о р ъ.	Температурный интервалъ.	Температурный коэффиціентъ.
2HJ + 0 (въ водномъ растворѣ	И. С. Плотниковъ.	Отъ + 5,0° до + 50°	1,39
Іодоформъ + 0_2. . . . въ бензолѣ .	И. С. Плотниковъ.	» + 3,0° » + 51°	1,42
Іодоформъ + 0_2. . . . въ алкоголѣ.	И. С. Плотниковъ.	» + 3,0° » + 51°	1,42
Br_2 + Коричная кислота въ бензолѣ .	И. С. Плотниковъ.	» + 6,0° » + 19°	1,37
Br_2 + Коричная кислота въ CCl_4 . .	И. С. Плотниковъ.	» + 1,5° » + 19°	1,41
Br_2 + бензолъ	И. С. Плотниковъ.	» + 6,0° » + 19°	1,40
$2H_20 + 2 Cl_2 = 4 HCl + 0_2$. . . .	A. Benrath и H. Tuchel.	» + 5,0° » + 30°	1,39
Cl_2 + Коричная кислота въ CCl_4 . . .	А. В. Назаровъ.	» + 8,0° » + 31°	1,40
Стиролъ (тверд.).	Lemoine.	» + 3,0° » + 35°	1,34
		Среднее	1,39

ТАБЛИЦА XVIII.

Чисто-свѣтовой процессъ.

Концентрація коричной кислоты = 0,04545 норм.

Температура = + 19°.

t'	C	$K \cdot 10^6$
15	0,00060	40
40	0,00165	41
70	0,00300	43
100	0,00430	43
130	0,00550	42
160	0,00675	42
190	0,00805	42
220	0,00950	43
	Среднее . . .	42

Изъ этой серіи мы имѣемъ температурный коэффиціентъ:

$$\frac{K_{29}}{K_{19}} = \frac{59}{42} = 1{,}400.$$

Средній температурный коэффиціентъ изъ трехъ серій: 1,402.

Въ заключеніе я долженъ еще указать на опредѣленіе температурнаго коэффиціента реакціи присоединенія хлора къ бензолу на свѣту, сдѣланное A. Slator'омъ [1]); онъ нашелъ его равнымъ 1,5; но эта величина явно больше истинной, такъ какъ A. Slator совсѣмъ не принималъ во вниманіе темновой реакціи.

Третью группу фотохимическихъ температурныхъ коэффиціентовъ, данную проф. И. С. Плотниковымъ [2]), мы можемъ дополнить теперь полученными опытными данными и она принимаетъ слѣдующій видъ (см. стр. 954).

Считаю своимъ пріятнымъ долгомъ выразить директору лабораторіи профессору Ивану Степановичу Плотникову за предоставленную мнѣ тему и за многочисленные совѣты мою сердечную благодарность.

Москва.
14 марта 1915 г.

---

[1]) A. Slator. Zeit. phys. Chem., **45**, 513 *(1903)*.

[2]) И. С. Плотниковъ. Изслѣд. фотохим. явлен., стр. 69. Москва *(1912)*.

Изъ радiологической лабораторiи Одесскаго Отдѣленiя Императорскаго Русскаго Техническаго Общества.

Къ вопросу о выдѣленiи корпускулъ при химическихъ реакцiяхъ.

Проф. С. Танатара и Е. Бурксера.

1-ое сообщенiе.

Работы въ теченiе 1914 года были направлены къ обнаруженiю явленiй iонизацiи воздуха при рядѣ разнообразныхъ химическихъ реакцiй.

Для наблюденiй служилъ приборъ Энглера и Сивекинга съ электроскопомъ съ алюминiевыми листочками, положенiе которыхъ отсчитывалось при помощи скалы и зеркала.

Прикрѣпленный къ электроскопу металлич. цилиндръ опускался въ 10 литровый цилиндрическiй сосудъ съ боковой створкой въ нижней его части. Черезъ это отверстiе вводились необходимыя для реакцiи вещества. До реакцiи производилось опредѣленiе нормальнаго разсѣянiя заряда электроскопомъ въ присутствiи веществъ, служившихъ для воспроизведенiя реакцiи. Оно обычно не превышало 18—25 вольтъ въ часъ. Зарядъ обычно сообщался положительный (потенцiалъ около 200 вольтъ). Реакцiи проводились въ плоскихъ стеклянныхъ или кварцевыхъ чашечкахъ съ небольшими количествами веществъ не болѣе 1—5 гр. Во время хода реакцiи непрерывно производилось наблюденiе опусканiя листочковъ вдоль скалы, градуированной въ вольтахъ.

Изъ числа изученныхъ *реакцiй* мы разсмотримъ сначала такiя, *которыя не сопровождались выдѣленiемъ газовъ*.

1) Нейтрализацiя крѣпкаго раствора $NaOH$ посредствомъ крѣпкой H_2SO_4—замѣтной iонизацiи не наблюдалось.

2) Окисленiе крѣпкаго раствора Na_2SO_3 посредствомъ раствора $KMnO_4$—iонизацiи не наблюдалось.

3) Окисленiе C_2H_5OH посредствомъ $K_2Cr_2O_7$ и H_2SO_4—iонизацiи не наблюдалось.

4) Окисленiе $K_4Fe(CN)_6$ посредствомъ H_2O_2—наблюдалась слабая iонизацiя.

5) Соединенiе NH_3 и HCl, выдѣляющихся изъ крѣпкихъ рас-

творовъ, поставленныхъ на днѣ цилиндра. Наблюдалась весьма сильная іонизація (разсѣяніе заряда до 10 вольтъ въ 1 минуту).

Іонизація наблюдалась болѣе часа послѣ введенія крѣпкихъ растворовъ. При отрицательномъ зарядѣ электроскопа іонизація наблюдалась, но далеко не столь значительная. Присутствіе на днѣ цилиндра около 100 гр. углекислой и хлористой соли аммонія не вызываетъ іонизаціи.

6) Реакція между NH_3 и парами HNO_3—іонизація слабая.

7) Реакція между NH_3 и CO_2—іонизація слабая.

8) Реакція между NH_3 и SO_2—іонизація замѣтной степени.

Реакція съ выдѣленіемъ газовъ.

1) Горѣніе сѣры въ противорѣчіи съ опытами другихъ авторовъ сопровождается сильной іонизаціей какъ при положительномъ, такъ и отрицательномъ зарядѣ.

2) Выдѣленіе SO_2 дѣйствіемъ H_2SO_4 на растворъ Na_2SO_3 іонизаціей не сопровождается.

3) Выдѣленіе CO_2 дѣйствіемъ H_2SO_4 на растворъ Na_2CO_3 іонизаціей не сопровождается при положительномъ и отрицательномъ зарядѣ.

4) Окисленіе гидрохинона смѣсью $KMnO_4$ и H_2SO_4 іонизаціей не сопровождается. Реакція протекаетъ очень бурно.

5) Дѣйствіе разведенной H_2SO_4 на Zn. Выдѣленіе водорода сопровождается сильной іонизаціей (до 10 вольтъ въ 1 минуту). При отрицательномъ зарядѣ іонизація нѣсколько меньше.

6) Дѣйствіе разведенной H_2SO_4 на Mg. Выдѣленіе водорода сопровождается сильной іонизаціей (до 20 вольтъ въ минуту).

7) Дѣйствіе цинковой пыли на пергидроль сопровождается сильной іонизаціей (до 20 вольтъ въ минуту).

8) Дѣйствіе воды на CaC_2 сопровождается сильной іонизаціей (до 10 вольтъ въ минуту).

При погруженіи кусочковъ карбида глубже въ воду сила іонизаціи уменьшается.

9) Дѣйствіе амальгамы натрія на воду сопровождается іонизаціей (іонизація около 1 вольта въ минуту).

10) Дѣйствіе натрія на 96% C_2H_5OH сопровождается замѣтной іонизаціей лишь первыя 3—5 минутъ реакціи, пока реагируетъ съ Na содержащаяся въ спиртѣ вода.

11) Взаимодѣйствіе нагрѣтыхъ растворовъ KNO_2 и NH_4Cl

Выдѣленіе N_2 сопровождается сильной іонизаціей (до 20 вольтъ въ минуту).

12) Разложеніе HCO_2H крѣпкой нагрѣтой H_2SO_3 сопровождается замѣтной іонизаціей.

13) Дѣйствіе Ca на воду сопровождается замѣтной іонизаціей.

14) Дѣйствіе концентрированнаго раствора NaOH на крѣпкій растворъ NH_4Cl іонизаціей не сопровождается.

15) Дѣйствіе раствора NaOH на Al сопровождается сильной іонизаціей (до 20 вольтъ въ часъ).

16) Разложеніе $(NH_4)_2Cr_2O_7$ на накаленной кварцевой чашечкѣ сопровождается весьма сильной іонизаціей (до 25—30 вольтъ въ минуту).

17) Выдѣленіе кислорода дѣйствіемъ раствора $K_3Fe(CN)_6$ на BaO_2 сопровождается іонизаціей (до 1 вольта въ минуту).

Опыты показали, что по прекращеніи или ослабѣваніи хода реакціи начинаетъ уменьшаться и сила іонизаціи, но весьма часто ея ослабленіе, сначала быстрое, далѣе все замедляется и въ нѣкоторыхъ случаяхъ, напримѣръ, разложенія $(NH_4)_2Cr_2O_7$, длится болѣе часа.

Это обстоятельство указываетъ, что нужно быть весьма осторожнымъ при опредѣленіяхъ радіоактивности минеральныхъ водъ и выдѣляемыхъ ими газовъ. Въ этихъ случаяхъ лучше всего опредѣлять радіоактивность черезъ 4—5 часовъ послѣ взятія пробы, когда эманація придетъ въ равновѣсіе съ продуктами ея распада, а возможныя реакціи между газами и составными частями солей воды и стѣнками сосуда закончатся. Произведенныя наблюденія далѣе показываютъ, что нѣтъ зависимости между выдѣленіемъ газовъ и іонизаціей, такъ какъ не всегда выдѣленіе газа сопровождается іонизаціей.

О законахъ фотохимическихъ реакцій при прерывистомъ освѣщеніи.

П. Лазарева.

Въ моихъ работахъ, посвященныхъ теоріи зрѣнія [1]), я доказалъ, что при достаточно частомъ прерываніи постояннаго свѣта его дѣйствія на свѣточувствительные пигменты глаза будутъ одинаковы

[1]) P. Lasareff, Pflüger's Archiv, **154**, 459, *1913* и **155**, 310, *1914* и П. Лазаревъ. Ж. Р. Х. О., часть физ., 1 вып., *1915*.

съ тѣми дѣйствіями, которыя вызываетъ постоянный свѣтъ, если количества энергіи, подведенныя за періодъ одного измѣненія яркости будутъ въ этихъ двухъ случаяхъ одни и тѣже. Равенство химическаго эффекта ведетъ за собою и одинаковое раздраженіе нервовъ, а потому при равныхъ количествахъ подведенной энергіи въ случаѣ мелькающаго свѣта и свѣта непрерывнаго мы ихъ ощущаемъ какъ одинаково яркія. Въ этомъ и состоитъ законъ Тальбота въ фотометріи. Ему, какъ мы видѣли, соотвѣтствуетъ опредѣленный законъ въ фотохиміи пигментовъ глаза, связывающій разложеніе и количество подведенной энергіи. Этому послѣднему закону я позволю себѣ дать также имя Тальбота и въ настоящей работѣ дано доказательство, что законъ этотъ не ограничивается спеціальнымъ случаемъ фотохимическихъ реакцій въ глазу, а прилагается ко всѣмъ вообще фотохимическимъ реакціямъ, какъ бы сложны онѣ ни были, такъ что этотъ законъ является однимъ изъ основныхъ законовъ химическаго дѣйствія свѣта.

Чтобы дать доказательство закона, мы начнемъ съ простѣйшаго случая необратимаго фотохимическаго процесса, происходящаго безъ темновой реакціи. Скорость реакціи V равна измѣненію концентраціи свѣточувствительной компоненты реакціи c во времени со знакомъ —, т. е. $-\frac{dc}{dt}$. Эта скорость, какъ было показано мною раньше [1]), для веществъ, имѣющихъ простую полосу абсорпціи, пропорціональна количеству поглощенной энергіи

$$J\left(1-e^{-kc}\right)$$

гдѣ J есть яркость свѣта, k постоянная абсорпціи и e основаніе Неперовскихъ логарифмовъ. Если полоса сложная, то для каждой простой полосы существуетъ вышеприведенная закономѣрность, причемъ коэффиціенты пропорціональности въ различныхъ полосахъ различны. Мы будемъ просто писать, что скорость реакціи пропорціональна нѣкоторой функціи концентраціи $\varphi(c)$, умноженной на яркость однороднаго свѣта J.

Такимъ образомъ имѣемъ для всякаго свѣта

$$-\frac{dc}{dt}=\varphi(c)J.$$

[1]) P. Lasareff. Annalen d. Phys., **24**, 661, *1907*.
[2]) P. Lasareff. Annalen d. Phys., **37**, 812. *1912*.

Назовемъ черезъ J_t яркость свѣта мѣняющаго свою интенсивность періодически и пусть τ періодъ измѣненія свѣта и J_o яркость свѣта постояннаго, тогда для свѣта мелькающаго

$$-\frac{dc}{dt} = \varphi(c) J_t \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (I)$$

и для свѣта постояннаго

$$-\frac{dc}{dt} = \varphi(c) J_o \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (II)$$

Раздѣляя перемѣнныя и взявъ интегралы отъ обѣихъ частей равенствъ отъ O до τ получаемъ

$$-\int_{c_1}^{c} \frac{dc}{\varphi(c)} = \int_{o}^{\tau} J_t dt \quad \text{и}$$

$$-\int_{c_1}^{c} \frac{dc}{\varphi(c)} = \int_{o}^{\tau} J_o dt$$

гдѣ c_1 есть начальное значеніе концентраціи c, которая въ обоихъ случаяхъ дѣйствія свѣта нами берется одинаковой. Если мы сдѣлаемъ интегралы

$$\int_{o}^{\tau} J_t dt \quad \text{и} \quad \int_{o}^{\tau} J_o dt\ ,$$

представляющіе собою количества поглощенной энергіи за время τ, равными, то и верхній предѣлъ интеграла

$$-\int_{c_1}^{c} \frac{dc}{\varphi(c)} \ \text{равный} \ c \ \text{и}$$

представляющій собою конечную концентрацію свѣточувствительной компоненты долженъ быть одинъ и тотъ же. Такимъ образомъ разложеніе одинаково при равенствѣ подведенныхъ количествъ энергіи.

Такимъ образомъ, законъ Тальбота является доказаннымъ для необратимыхъ свѣтовыхъ реакцій безъ обратной темновой.

Далѣе мы разберемъ случай, когда имѣется темновая реакція, при которой продукты фотохимической реакціи превращаются въ исходное вещество [обратимыя реакція] или когда продукты свѣтовой реакціи механически удаляются и на ихъ мѣсто под-

водится первоначальное свѣточувствительное вещество [квази-обратимыя реакціи] [1]).

Скорость реакціи $-\frac{dc}{dt}$ слагается изъ скорости прямой свѣтовой реакціи равной $v_1 = \varphi(c) J_1$ и скорости обратной темновой — $v_2 = \varphi(c_1')$ гдѣ c_1' концентрація продуктовъ фотохимической реакціи.

Такимъ образомъ имѣемъ

$$-\frac{dc}{dt} = \varphi(c)J_1 - \psi(c_1') \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (III)$$

За періодъ дѣйствія постояннаго свѣта τ_1 измѣненіе концентраціи равно

$$-\int_0^{\tau_1} dc = J_1\int_0^{\tau_1} \varphi(c)dt - \int_0^{\tau_1} \psi(c_1')dt \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (IV)$$

Если вслѣдъ за дѣйствіемъ свѣта наступаетъ темнота продолжающаяся въ теченіе времени $\tau - \tau_1$, то измѣненіе концентраціи опредѣлится изъ того же уравненія (IV) принимая что $J_1 = 0$, т. е.

$$-\int_{\tau_1}^{\tau} dc = -\int_{\tau_1}^{\tau} \psi(c_1')dt$$

Уменьшеніе концентраціи

$$-\int_0^{\tau_1} dc$$

за періодъ дѣйствія свѣта при стаціонарномъ состояніи реагирующей системы должно уравновѣшиваться увеличеніемъ той же величины за время отъ τ_1 до τ такъ, что общее измѣненіе концентраціи за время должно равняться нулю, т. е.

$$0 = -\int_0^{\tau} dc = -\int_0^{\tau_1} dc - \int_{\tau_1}^{\tau} dc =$$

$$= J_1\int_0^{\tau_1} \varphi(c)dt - \int_0^{\tau_1} \psi(c_1')dt - \int_{\tau_1}^{\tau} \psi(c_1')dt$$

---

[1]) R. Luther und J. Plotnikow. Zeit. Phys. Chem., **61**, 513, *1908*.

или

$$J_1 \int_0^{\tau_1} \varphi(c)dt = \int_0^{\tau} \psi(c_1')dt \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (V)$$

Примѣняя теорему о среднемъ значеніи [1]) къ интегралу

$$\int_0^{\tau_1} \varphi(c)dt$$

имѣемъ

$$\int_0^{\tau_1} \varphi(c)dt = [\varphi(c)]_m \int_0^{\tau_1} dt$$

гдѣ $[\varphi(c)]_m$ есть значеніе $\varphi(c)$ въ моментъ времени, лежащій между o и τ_1, отсюда

$$\int_0^{\tau_1} \varphi(c)dt = [\varphi(c)]_m \tau_1$$

Подставляя это значеніе въ (V), имѣемъ

$$J_1 \tau_1 [\varphi(c)]_m = \int_0^{\tau} \psi(c_1')dt \quad \text{или}$$

$$J_1 \tau_1 = \frac{\int_0^{\tau} \psi(c_1')dt}{[\varphi(c)]_m} \quad (VI)$$

Если колебанія свѣта достаточно часты, то $[\varphi(c)]_m$ мало отличается отъ начальнаго и конечнаго значенія $\varphi(c)$.

Для непрерывно дѣйствующаго свѣта при стаціонарномъ состояніи въ уравненіи III $\frac{dc}{dt}$ должно быть равно нулю. Называя яркость такого свѣта J_o имѣемъ

$$\varphi(c)J_o = \psi(c_1').$$

---

[1]) Riemann-Weber. Partielle Differentialgleichungen der Mathem. Physik 1, 13—14. Braunschweig. *1900*.

Взявъ интегралъ по t за періодъ времени τ и принимая во вниманіе, что $\varphi(c)$ и J_0 постоянны, находимъ

$$J_0\tau\,\varphi(c) = \int_0^\tau \psi(c_1')dt$$

или

$$J_0\tau = \frac{\int_0^\tau \psi(c_1')dt}{\varphi(c)} \quad \text{(VII)}$$

Если разложеніе въ обоихъ случаяхъ постоянно, такъ что c въ случаѣ дѣйствія свѣта прерывистаго и свѣта постояннаго равны, то и значенія c_1', подлежащїя, какъ и c для свѣта мелькающаго весьма малымъ колебаніямъ, должны быть равны, а отсюда ясно, что правыя части равенствъ (VI) и (VII) при достаточно частомъ мельканіи могутъ быть сдѣланы равными, слѣдовательно и лѣвыя въ этомъ случаѣ равны. Отсюда слѣдуетъ, что при постоянномъ фотохимическомъ эффектѣ полученномъ при дѣйствіи непрерывнаго потока свѣта и потока весьма часто прерываемаго количества энергіи за періодъ измѣненія свѣта выражаемыя величинами $J_1\tau_1$ и $J_0\tau$ должны быть равны, то есть выполняется законъ Тальбота.

Въ литературѣ имѣется уже рядъ работъ, подтверждающихъ эти выводы. Мнѣ [1]) удалось доказать справедливость закона Тальбота при выцвѣтаніи красокъ, когда обратной реакціи не имѣется.

Далѣе А. Е. Веберъ [2]) обнаружилъ, что при воздѣйствіи свѣта на фотографическую пластинку законъ остается выполненнымъ, если число мельканій въ минуту отъ 120 до 1890.

Замѣчательныя приложенія этого закона въ области біологической фотохиміи были обнаружеы Натансономъ [3]), которому удалось доказать, что всѣ фототропныя явленія въ растеніяхъ, въ основѣ которыхъ лежатъ фотохимическіе процессы, строго подчиняются закону Тальбота.

Наконецъ, мнѣ [4]) удалось доказать, что причиною закона

[1]) P. Lasareff. Annalen der Physik, **24**, 661, *1907*.

[2]) A. E. Weber. Annalen der Physik, **45**, 801, *1914*.

[3]) Ср. Л. Іостъ. Физіологія растеній, стр. 796. СПБ. *1914*.

[4]) П. Лазаревъ. Loc. cit.

Тальбота при зрѣніи является то обстоятельство, что зрѣніе представляется фотохимическимъ процессомъ.

Изъ сказаннаго видно, что законъ Тальбота, являющійся однимъ изъ наиболѣе общихъ законовъ фотохиміи, доказанъ теоретически и подтвержденъ экспериментально на рядѣ реакцій.

Москва.
Физическій Институтъ Императорскаго
Техническаго Училища.

Изъ химической лабораторіи Лѣсного Института.

Явленія вторичной періодичности.

Е. В. Бирона.

Въ подгруппахъ періодической системы атомный вѣсъ элементовъ и всѣ свойства простыхъ веществъ и соединеній элементовъ измѣняются послѣдовательно и параллельно: средній элементъ обладаетъ среднимъ атомнымъ вѣсомъ и средними свойствами. Впервые эти соотношенія были обнаружены Дёберейнеромъ въ его тріадахъ.

И по настоящее время, черезъ сто лѣтъ послѣ Деберейнера, положеніе о среднихъ свойствахъ средняго въ подгруппѣ элемента осталось неизмѣннымъ и является общепризнаннымъ.

Укажу, лишь для примѣра, на слѣдующія слова Д. И. Менделѣева: „Въ отношеніи къ H, O, Na и др. бромъ занимаетъ средину между хлоромъ и іодомъ, а потому нѣтъ особой надобности останавливаться надъ соединеніями брома — въ этомъ великая выгода естественной группировки элементовъ“ [1]).

Для краткости я буду называть указанную здѣсь правильность правильностью тріадъ.

Тѣмъ не менѣе это положеніе невѣрно и средній по атомному вѣсу и положенію въ подгруппѣ періодической системы элементъ не является среднимъ по своимъ свойствамъ.

Давно, еще въ 1899 году, послѣ нѣсколькихъ неудачныхъ попытокъ получить бромную кислоту [2]), попытокъ, увеличившихъ лишь число описанныхъ въ литературѣ неудачныхъ опытовъ получить это соединеніе, я, изучивъ литературу о кислородныхъ

---

[1]) Основы Химіи. *1906*. Дополн. 337.

[2]) Окисленіе хлоромъ нагрѣтыхъ щелочныхъ растворовъ бромноватыхъ солей, разложеніе бромноватыхъ солей нагрѣваніемъ, электролизъ ихъ.

соединеніяхъ галоидовъ, убѣдился, что бромъ въ его соединеніяхъ съ кислородомъ не занимаетъ средины между хлоромъ и іодомъ. Этотъ фактъ связался съ подобными же, подмѣченными мною, неправильностями въ свойствахъ нѣкоторыхъ органическихъ соединеній элементовъ группы фосфора и убѣдилъ меня, что въ основѣ этихъ случаевъ лежитъ нѣчто общее, связанное съ кардинальными свойствами элементовъ. Съ тѣхъ поръ я постоянно старался замѣтить и записать встрѣчающіеся при знакомствѣ съ литературой случаи отступленій отъ правильности тріадъ. Нѣкоторые выводы, относящіеся къ группѣ галоидовъ, я ввелъ въ свои курсы неорганической химіи, читаемые мною съ 1907 г., но отъ публикаціи подмѣченныхъ явленій я воздерживался, потому что долгое время я не видѣлъ никакихъ намековъ на то, какія свойства элементовъ подчиняются правильности тріадъ, какія—нѣтъ; иначе говоря, я не могъ формулировать ни одной, обобщающей явленія гипотезы.

Въ курсахъ и руководствахъ неорганической химіи правильность тріадъ продолжаетъ пользоваться полнымъ правомъ гражданства, только въ учебникѣ Меллора [1]) есть намекъ на нѣкоторое отступленіе отъ нея. Именно, говоря о зависимости между физическими и химическими свойствами соединеній галоидовъ и ихъ атомными вѣсами и указавъ на существующія для водородныхъ соединеній правильности, Меллоръ говоритъ: „но соотношеніе къ кислороду установлено не такъ ясно. Такъ, хотя неизвѣстно соединеній съ кислородомъ, образованныхъ фторомъ, но для хлора получены многочисленные кислородныя соединенія; а, судя по извѣстнымъ соединеніямъ съ кислородомъ, сродство брома къ кислороду оказывается меньшимъ, а не большимъ, чѣмъ у хлора, хотя мы должны помнить, что бромъ изучался меньше хлора“.

Между тѣмъ оказывается, что одинъ изъ классиковъ химіи XIX-го вѣка, именно Юліусъ Томсенъ съ несомнѣнностью установилъ отступленіе отъ правильности тріадъ для кислородныхъ соединеній элементовъ семействъ хлора, сѣры и фосфора.

Положенія Томсена настолько опредѣленны и вмѣстѣ съ тѣмъ настолько малоизвѣстны, что я позволю себѣ процитировать ихъ. Разсматривая теплоты образованія кислородныхъ соединеній галоидовъ, Томсенъ говоритъ [2]): „по отношенію ко всѣмъ другимъ

---

[1]) I. W. Mellor. Modern inorganic chemistry. *1912*, стр. 300.

[2]) Systematische Durchführung thermochemischer Untersuchungen. *1906*, стр. 152.

элементамъ, сродство къ которымъ трехъ галоидовъ было изучено, какъ-то къ водороду, къ металламъ, углероду и т. д., надо указать, что сродство хлора больше всего, брома — меньше, а сродство іода самое малое; только кислородъ составляетъ исключеніе. По отношенію къ нему сродство брома наименьшее, именно сильно отрицательно, менѣе отрицательно сродство хлора и наоборотъ сродство іода сильно положительно“ [1]).

Для элементовъ группы сѣры Томсенъ приводитъ [2]):

... „Сродство селена къ кислороду меньше сродства сѣры къ тому же элементу; противъ ожиданія теллуръ обнаруживаетъ къ кислороду бо̀льшее сродство, чѣмъ селенъ. Это отношеніе очень напоминаетъ таковое же для галоидовъ, для которыхъ сродство къ кислороду тоже уменьшается отъ хлора къ брому, но увеличивается отъ брома къ іоду.

Для тріады P, As, Sb обнаружится такое же взаимоотношеніе, такъ что можетъ быть можно сдѣлать выводъ, что сродство между первыми двумя членами этихъ различныхъ тріадъ больше, чѣмъ между этими двумя членами и третьимъ“.

Далѣе [3]):

„Мы находимъ вновь въ группѣ P, As и Sb тѣ же соотношенія, какъ въ группахъ Cl, Br и J и S, Se и Te, поскольку сродство къ кислороду меньше всего у средняго члена, т. е. Br, Se и As“.

Эти цитаты устанавливаютъ съ несомнѣнностью, что въ цѣлой группѣ соединеній, т. е. въ цѣломъ рядѣ свойствъ, средній элементъ тріады не является промежуточнымъ между первымъ и послѣднимъ. Въ дальнѣйшемъ я неоднократно буду пользоваться термохимическими данными и преимущественно данными Томсена, тамъ же приведу и соотвѣтствующія числа.

Указанное Томсеномъ для кислородныхъ соединеній трехъ тріадъ металлоидовъ отступленіе отъ правильности тріадъ я расширяю, распространяя и на другія свойства элементовъ и ихъ соединеній и увеличивая число элементовъ, у которыхъ эти

---

[1]) На данныя Томсена обращено вниманіе въ Abegg's Handbuch der anorganischen Chemie, т. IV, 2, стр. 399.

[2]) l. c., стр. 160.

[3]) l. c., стр. 171.

отступленія наблюдаются. Въ конечномъ результатѣ я прихожу къ слѣдующему положенію, долженствующему дополнить указанное въ началѣ этой статьи, общепризнанное теперь, правило: въ подгруппахъ періодической системы элементовъ многія свойства элементовъ и ихъ соединеній измѣняются, при послѣдовательномъ увеличеніи атомнаго вѣса элемента, не послѣдовательно тоже, а періодически. Эту своеобразную періодичность, какъ бы накладывающуюся на основную періодичность элементовъ Д. И. Менделѣева, я предлагаю называть вторичной періодичностью.

Въ послѣдующемъ я приведу факты, приведшіе меня къ выясненію явленія вторичной періодичности, а также гипотезу, которая намѣчается для объясненія основной причины этого явленія.

Начну съ проявленій вторичной періодичности въ семействѣ галоидовъ. Здѣсь, въ виду нѣкоторыхъ особенностей принадлежащаго къ первому малому періоду фтора, сравнивать приходится всего три элемента. Я не стану приводить данныхъ для простыхъ веществъ, для нихъ хорошо извѣстно постепенное измѣненіе свойствъ съ увеличеніемъ атомнаго вѣса. Разсмотримъ соединенія ихъ. Числовой матеріалъ въ таблицахъ, если нѣтъ спеціальныхъ указаній, взятъ мною изъ справочниковъ Гмелинъ-Краута и Абегга, термохимическія данныя Томсена, причемъ я сохраняю его обозначенія.

Сперва приведу данныя для водородистыхъ соединеній, большинство свойствъ которыхъ подчиняется правильности тріадъ.

	HCl	HBr	HJ
Темп. плавленія	— 111°,3	— 86°,1	— 50°,8
Темп. кипѣнія	— 82°,9	— 68°,7	— 35°,7
Критическая темп.	51°,8	91°,3	150°,7
Внутр. треніе при темп. кипѣнія, отнесенное къ H_2O 22°	0,47	0,83	1,35
(R, H) *cal*	22000	8440	— 6036
($RH.3H_2O$, $97H_2O$) *cal*	3873	4000	4370
Нормальные потенціалы [1]):			
$2R' \rightarrow R_2$	1,35	1,08	0,54
$2R' \rightarrow R_2.aq$	1,39	1,10	0,63

---

[1]) Abegg, Auerbach, Luther. Messungen elektromotorischer Kräfte galvanischer Ketten mit wässerigen Elektrolyten. *1911* (Abh. d. D. Bunsen-Gesellschaft).

Я не стану приводить дальнѣйшихъ данныхъ, уже указанныхъ довольно, чтобы показать, что въ галоидоводородахъ рядъ физическихъ свойствъ, термохимическихъ и электрохимическихъ величинъ измѣняются послѣдовательно отъ хлора къ іоду, давая для брома промежуточныя, иногда среднія величины.

Совсѣмъ иначе обстоитъ дѣло для кислородныхъ соединеній галоидовъ, какъ это видно изъ слѣдующей таблицы.

	Cl	Br	J
(R, O, H, aq)	29934	26682	34800 [1])
(R, O_3, H, aq)	23940	12416	55797
(R_2, O_5, aq)	—20480	—43520	+43240
(K, R, O_3)	95860	81060	124490
(KR, O_3)	— 9970	—11248	+44359
Норм. потенціалы:			
$R' \to ROH$.	1,49	1,35	1,00
$R_2 \to ROH$.	1,59	1,59	1,37
$R' \to RO_3'$.	1,44	1,42	1,08
$R_2 \to RO_3'$.	1,45	1,49	1,17
Максимальная концентрація			
HRO_3.	$2HClO_3.9H_2O$	$HBrO_3.7H_2O$	HJO_3
Мол. электропроводн. HRO_3			
λ при $v = 2$ л. . . .	77,9	79,4	42,57
λ∞	88,7	89,0	83,1
α при $v = 2$ л.	0,88	0,89	0,51

Прибавлю, что по изслѣдованію Фейта и Кубиршкаго [2]) бромноватая кислота болѣе сильный окислитель, чѣмъ $HClO_3$ и HJO_3.

Приведенныя данныя указываютъ, что бромноватая кислота менѣе прочна, болѣе сильный окислитель и болѣе сильная кислота, чѣмъ хлорноватая и іодноватая. Сравненіе термохимическихъ данныхъ показываетъ, что бромноватистая кислота отличается отъ HClO и HJO также въ томъ же направленіи, но не такъ сильно, какъ $HBrO_3$. Экстраполируя полученный результатъ, мы должны ожидать, что высшее кислородное соединеніе брома, бромная кислота, должна еще рѣзче, чѣмъ $HBrO_3$, выступать между хлорной и іодной кислотами. Весьма возможно, что благодаря этому бромная кислота оказывается настолько неустойчивой, что не можетъ быть получена вообще, чѣмъ и объясняется безплодность попытокъ получить ее.

Во всякомъ случаѣ, бромъ въ своихъ кислородныхъ соедине-

[1]) Abegg's Handbuch. Bd. IV, 2. S. 518.

[2]) Chem. Ztg., **15**, *1891*, 351.

ніяхъ, по цѣлому ряду ихъ свойствъ, стоитъ не между хлоромъ и іодомъ, а особнякомъ: отъ правильности тріадъ не осталось никакихъ слѣдовъ.

Выше я привелъ уже указанія Томсена, что мышьякъ, въ кислородныхъ соединеніяхъ выступаетъ изъ ряда въ тріадѣ P — As — Sb.

Самъ я нашелъ отступленія отъ правильности тріадъ въ нѣкоторыхъ свойствахъ органическихъ производныхъ этихъ элементовъ, причемъ для болѣе полной картины явленія нѣтъ необходимости ограничиться элементами тріады: аналогичные имъ азотъ и висмутъ не только дополняютъ, но и прецизируютъ вторичную періодичность.

Сперва приведу данныя, характеризующія свойства, постепенно мѣняющіяся при увеличеніи атомнаго вѣса элемента V-й группы. Азотъ, элементъ принадлежащій къ первому малому періоду и здѣсь обнаруживаетъ нѣкоторыя особенности въ водородистомъ соединеніи, но свойства трехзамѣщенныхъ аминовъ уже укладываются въ правильный рядъ.

	N	P	As	Sb	Bi
RH_3					
Темп. кипѣнія . . .	— 35°,7	— 86°,2	— 55°	— 18°	—
Темп. плавленія . . .	— 77°,05	— 132°,5	— 119°	— 91°,5	—
Тепло образованія [1]) .	12220	11600	— 36700	— 81800	—
$R(CH_3)_3$					
Темп. кипѣнія. . . .	3°,5	41°	—	81°	110°
Уд. вѣсъ	0°,66	—	—	1,52	2,30
$R(C_2H_5)_3$					
Темп. кипѣнія. . . .	90°	128°	140°	159°	—
Уд. вѣсъ	0,73	0,81	1,15	1,32	1,82

Сравнивая для третичныхъ аминовъ, фосфиновъ и т. д. немногія извѣстныя, выражаемыя числами, свойства, мы видимъ, что они измѣняются послѣдовательно отъ N къ Bi, по мѣрѣ увеличенія атомнаго вѣса основного элемента. Но эта послѣдовательность исчезнетъ, если мы внимательно сравнимъ способность этихъ соединеній присоединять кислородъ и другіе элементы, переходя отъ производныхъ трехатомныхъ къ производнымъ пятиатомнымъ N, P и т. д. Къ сожалѣнію, численнаго матеріала для характеристики этихъ реакцій не имѣется, поэтому приходится, для устраненія субъективности, подыскивать такіе признаки, которые,

---

[1]) По даннымъ Бертело, Бертело и Пети, Ожье.

не будучи очень характерными, болѣе другихъ отвѣчали бы условію объективнаго сравненія.

Я выбираю для этой цѣли реакцію присоединенія кислорода, ведущую къ образованію соотвѣтствующихъ окисей [1]).

Амины окисляются въ соединеніе $N(Alk)_3O$ перекисью водорода; обратное возстановленіе совершается сѣрнистой кислотой въ горячемъ водномъ растворѣ.

Фосфины самоокисляются на воздухѣ и въ кислородѣ. $P(C_2H_5)_3$ иногда самовоспламеняется. Окиси сильно противостоятъ возстановленію, даже Na не отнимаетъ кислорода.

Арсины самоокисляются на воздухѣ, но, повидимому, менѣе энергично, чѣмъ фосфины. $As(C_2H_5)_3$ дымитъ, но воспламеняется только при нагрѣваніи.

Стибины окисляются и самовоспламеняются на воздухѣ, $Sb(CH_3)_3$, лишь будучи въ значительныхъ количествахъ.

Висмутины окисей и вообще производныхъ пятиатомнаго висмута не даютъ.

Приведенная характеристика реакцій окисленія указываетъ, что легче всего окисляются и переходятъ въ соединенія высшаго типа производныя сурьмы и фосфора, затѣмъ идутъ соединенія мышьяка, далѣе—азота и, наконецъ, висмута: послѣдовательнаго измѣненія интенсивности реакціи съ измѣненіемъ атомнаго вѣса не наблюдается.

Еще нагляднѣе проявляются такія же соотношенія, если мы разсмотримъ обратную реакцію перехода отъ R^V къ R^{III} при сухой перегонкѣ соединеній четырехзамѣщенныхъ аммонія, фосфонія и т. д. Привожу характерныя реакціи для соотвѣтствующихъ соединеній.

N. $(CH_3)_4NJ = (CH_3)_3N + HJ.$
$(CH_3)_4NOH = (CH_3)_3N + CH_3.OH.$
$(C_2H_5)_4N.OH = (C_2H_5)_3N + C_2H_4 + H_2O.$
P. $2(CH_3)_4PCl = 2(CH_3)_3P.HCl + C_2H_4.$
$(CH_3)_4P.OH = (CH_3)_3PO + CH_4.$
$(C_2H_5)_4P.OH = (C_2H_5)_3PO + C_2H_6.$
As. $(CH_3)_4AsJ + KOH \rightarrow (CH_3)_3As.$
$(C_2H_5)_4AsJ + KOH \rightarrow (C_2H_5)_3As.$
$(CH_3)_4.AsJ_3 = (CH_3)_2AsJ + 2CH_3J.$
Sb. $(CH_3)_4SbJ + Sb_nK_m \rightarrow Sb(CH_3)_3.$
$(CH_3)_4Sb.OH$ возгоняется, отчасти безъ разложенія.

[1]) Я не привожу отдѣльныхъ литературныхъ ссылокъ, потому что литература по этимъ соединеніямъ весьма полно собрана въ справочникѣ Бейльштейна и во II-мъ изданіи руководства В. Мейера *(1907)*.

Сопоставляя приведенные факты, мы видимъ, что переходъ отъ трехвалентнаго атома къ пятивалентному совершается для фосфора легче, чѣмъ для N и As, для мышьяка труднѣе, чѣмъ для P и Sb, для сурьмы легче, чѣмъ для As и Bi. Устойчивость соединеній пятивалентнаго типа подчиняется той же правильности. Иначе говоря, способность переходить въ пятивалентный типъ и прочность производныхъ R^{V} есть періодическая функція атомнаго вѣса элементовъ V-ой группы. Если увеличеніе и ослабленіе способности переходить отъ R^{V} къ R^{III} изобразить стрѣлками, направленными вверхъ и внизъ, то рядъ аналоговъ азота даетъ такую картину

$$\begin{array}{ccccccc} & & P & & Sb & & \\ & \nearrow & & \searrow \quad \nearrow & & \searrow & \\ N & & & As & & & Bi, \end{array}$$

являющуюся нагляднымъ изображеніемъ періодичности свойствъ въ подгруппѣ металлоидовъ V-й группы періодической системы.

Такой своеобразный ходъ измѣненія свойствъ я и предлагаю назвать вторичной періодичностью въ отличіе отъ основной, первичной періодичности элементовъ, открытой Д. И. Менделѣевымъ.

Впервые подмѣчена была мною эта періодичность именно на указанномъ матеріалѣ и тѣмъ-же способомъ, который приведенъ здѣсь. Единственнымъ, можетъ быть, не для всѣхъ одинаково убѣдительнымъ, пунктомъ въ моемъ ходѣ мыслей можетъ казаться положеніе, что переходъ $R^{III} \rightarrow R^{V}$ для мышьяка совершается менѣе легко, чѣмъ для фосфора и сурьмы. Но разсмотрѣніе другихъ соединеній легко даетъ цѣлый рядъ доказательствъ въ пользу этого положенія. Возьмемъ, напримѣръ, галоидныя соединенія: сравненіе ихъ ясно указываетъ на меньшую прочность и устойчивость пятигалоидныхъ соединеній мышьяка, сравнительно съ таковыми же для фосфора и сурьмы.

Такъ, $AsCl_5$ послѣ многихъ неудачныхъ попытокъ былъ полученъ въ чистомъ состояніи только въ 1902 году Баскервиллемъ и Бенеттомъ [1]). Это жидкость, затвердѣвающая около —40° и уже при —28° замѣтно диссоціирующая, выдѣляя хлоръ. Начало диссоціаціи PCl_5 несомнѣнно значительно выше, а $SbCl_5$ начинаетъ разлагаться лишь при температурѣ кипѣнія, т. е. при 140°. $AsBr_5$ до сихъ поръ не полученъ, ни въ чистомъ видѣ, ни въ видѣ комплексныхъ соединеній, какъ $SbBr_5$.

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc., **24**, *1902*, 1070.

Явленіе вторичной періодичности распространяется также и на кислородныя соединенія металлоидовъ V гр. и въ этомъ смыслѣ должна быть расширена подмѣченная Ю. Томсеномъ правильность. Изъ сопоставленія теплотъ образованія это ясно видно:

	N	P	As	Sb	Bi
(R_2, O_3, Aq) . . .	— 6820	250060	147120	—	—
(R_2, O_3, $3H_2O$). . .	—	250320	—	167420	137740
(R_2, O_5, Aq) . . .	29820	405500	225380	—	—
(R_2, O_5, $3H_2O$). . .	—	400120	226180	228780	—

Несмотря на имѣющіеся пробѣлы въ числахъ, видно, что вторичная періодичность проявляется и на соединеніяхъ R_2O_3.

Послѣ того, какъ періодическій законъ Д. И. Менделѣева легъ въ основу химическихъ знаній, химическая мысль освоилась съ тѣми своеобразными зависимостями между величинами, характеризующими вещество и его свойства, зависимостями, выражающимися періодическими функціями. Періодичность температуръ плавленія [1]) въ гомологическихъ рядахъ предѣльныхъ соединеній жирнаго ряда можетъ служить примѣромъ такихъ зависимостей. Поэтому понятно, что, подмѣтивъ неправильную послѣдовательность въ измѣненіи свойствъ, нарушающую правильность тріадъ, я направилъ свои поиски въ сторону періодической зависимости, которую и нашелъ. Но нельзя ограничиваться этимъ. То пони-

[1]) Впервые такая зависимость была найдена для предѣльныхъ одноосновныхъ кислотъ нормальнаго строенія. Позднѣе В. А. Солонина (Ж. Р. Х. О., **30**, *1898*, 819) распространилъ ее на: амиды предѣльныхъ одно-и двуосновныхъ кислотъ нормальнаго строенія; предѣльные норм. діамины съ аминогруппами на концахъ цѣпи, ихъ сульфобензольныя и бензоильныя производныя; двуфенильные эфиры предѣльныхъ норм. гликолей; дибромиды норм. строенія отъ пента-до нонометилена; однозамѣщенныя малоновыя и янтарныя кислоты. А. И. Горбовъ (Ж. Р. Х. О., **30**, *1898*, 336) указалъ, что и для норм. предѣльныхъ углеводородовъ можно подмѣтить такую-же правильность: точки плавленія ихъ располагаются на двухъ правильныхъ кривыхъ: нижележащая обнимаетъ точки плавленія углеводородовъ съ нечетнымъ числомъ атомовъ углерода, начиная съ C_9 до C_{21}, а верхняя — съ четнымъ числомъ отъ C_{10} до C_{24}.

Замѣчу, что подобная-же, какъ и указанная А. И. Горбовымъ, правильность наблюдается для темп. плавленія норм. метил-кетоновъ отъ метил-*н*-октилкетона до метил-*н*-гептадецилкетона, причемъ въ отличіе отъ всѣхъ остальныхъ соединеній нормальнаго строенія верхняя кривая отвѣчаетъ кетонамъ съ нечетнымъ числомъ атомовъ углерода (но четнымъ числомъ группъ CH_2).

маніе взаимной связи элементовъ, которому научилъ насъ Д. И. Менделѣевъ своей естественной системой, приводитъ насъ къ убѣжденію, что если найдена какая-нибудь правильность въ одной группѣ періодической системы, то и въ другихъ группахъ должна быть правильность та-же самая или немного видоизмѣненная.

Слѣдовательно, если рядъ соединеній элементовъ металлоидной подгруппы V группы обнаруживаетъ періодичность въ своихъ свойствахъ, то такое-же явленіе періодичности должно наблюдаться и въ шестой и въ седьмой группахъ періодической системы въ металлоидныхъ подгруппахъ ихъ.

Отступленія, обнаруживаемыя бромомъ отъ правильности тріадъ, находятся въ полномъ согласіи съ этимъ заключеніемъ. А распространяя періодическую правильность на стойкость кислородныхъ соединеній всѣхъ галоидовъ, мы найдемъ, что отсутствіе кислородныхъ соединеній фтора вполнѣ логично и закономѣрно. Въ самомъ дѣлѣ, сравнивъ амплитуды періодическаго колебанія теплотъ образованія кислородныхъ соединеній Sb, As, P, N и J, Br, Cl, мы должны ожидать, что кислородныя соединенія фтора будутъ настолько эндотермичны, что окажутся абсолютно неустойчивыми. Я полагаю, что это и есть причина того, что соединенія фтора съ кислородомъ не могли быть получены.

Для металлоидовъ шестой группы періодической системы вторичная періодичность наблюдается въ кислородныхъ соединеніяхъ. Для сравненія привожу теплоты образованія и водородныхъ соединеній.

	S	Se	Te
(H_2, S)	+ 2730	— 5400 [1])	— 32000 [1])
(R, O_2, Aq)	78780	56160	77180
(R, O_3, Aq)	142410	76660	98380

Такимъ образомъ, явленіе вторичной періодичности оказывается существующимъ рядомъ съ правильностью тріадъ у металлоидовъ V, VI и VII группъ періодической системы. На очереди появляются два новыхъ вопроса: во-первыхъ, ограничивается ли вторичная періодичность этими элементами или же она встрѣчается и у другихъ элементовъ, а если да, то у какихъ; во-вторыхъ, какія свойства и соединенія элементовъ подчиняются правильности тріадъ, какія — вторичной періодичности.

---

[1]) Данныя Бертелло.

Не смотря на трудность разработки этихъ вопросовъ, обусловленную, главнымъ образомъ, слишкомъ недостаточнымъ и во многихъ случаяхъ ненадежнымъ, вслѣдствiй своей несравнимости, численнымъ матерiаломъ для характеристики свойствъ и реакцiй соединенiй элементовъ [1]), рѣшенiе поставленныхъ вопросовъ необходимо: безъ него подмѣченная правильность не можетъ имѣть общаго значенiя и теоретически неясна.

Отвѣтъ на первый изъ поставленныхъ вопросовъ я сперва думалъ найти съ помощью очень интересной гипотезы объ эволюцiи и деволюцiи элементовъ, предложенной Джессупами [2]). Именно, я думалъ, что явленiя вторичной перiодичности встрѣчаются у элементовъ непрямой эволюцiи, по терминологiи указанныхъ авторовъ. Такими элементами и являются элементы V, VI и VII группъ. У элементовъ же, правильно образующихся изъ протоэлементовъ, вторичной перiодичности нѣтъ. Но, когда я нашелъ данныя, указывающiя на вторичную перiодичность у щелочныхъ элементовъ и элементовъ нулевой группы, а по Джессупамъ это элементы прямой эволюцiи—я отказался отъ своего предположенiя. Отмѣчу между прочимъ, что на основанiи своей гипотезы объ образованiи и распаденiи элементовъ, Джессупы выводятъ формулу для вычисленiя атомныхъ вѣсовъ подгруппы щелочноземельныхъ металловъ, къ которымъ они причисляютъ: протобериллiй, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, протoрадiй (туллiй?) и Ra. Эта формула, или вѣрнѣе двѣ формулы, одна для нечетныхъ, другая для четныхъ членовъ приведеннаго ряда, указываютъ на нѣкоторую перiодичность въ предѣлахъ одной подгруппы. Въ подтвержденiе возможности такой перiодичности въ подгруппахъ авторы приводятъ слѣдующую наглядную таблицу, указывающую, что чередующiеся элементы, именно N, As, Bi, Se и Br „не проявляютъ своихъ валентностей въ такой степени, какъ остальные элементы“.

---

[1]) При изслѣдованiяхъ, подобныхъ настоящему, приходится убѣждаться, насколько мало мы знаемъ измѣримыя величины, характеризующiя свойства даже простѣйшихъ химическихъ соединенiй и реакцiй, а вѣдь „изучать въ научномъ смыслѣ — значитъ: а) не только добросовѣстно изображать или просто описывать, но . . . . ; б) измѣрять все то, что можетъ подлежать измѣренiю, показывать численное отношенiе изучаемаго къ извѣстному, къ категорiямъ времени и пространства, къ температурѣ, массѣ и т. п.; . . . . . “ (Основы Химiи. Доп. 1).

[2]) A. C. and A. E. Jessup. Phil. Mag. (6), **15**, *1908*, 21.

NCl_3	PCl_3	$AsCl_3$	$SbCl_3$	$BiCl_3$
—	PCl_5	—	$SbCl_5$	—
	SCl_2	—	$TeCl_2$	
	SCl_4	$SeCl_4$	$TeCl_4$	
	SO_2	SeO_2	TeO_2	
	SO_3	—	TeO_3	
	ClOH	BrOH	JOH	
	ClOOH	—	JCl_3	
	ClO_2OH	BrO_2OH	JO_2OH	
	ClO_3OH	—	JO_3OH	

Хотя въ этой таблицѣ и есть ошибки, но явленіе вторичной періодичности схвачено Джессупами правильно. Въ подгруппѣ щелочноземельныхъ металловъ, несмотря на всѣ усилія, мнѣ пока не удалось найти указаній на вторичную періодичность. Несомнѣнно, что такая-же неудача была и у цитируемыхъ авторовъ, разъ они для подтвержденія своихъ предположеній о періодичности во II-ой группѣ привели данныя для элементовъ V, VI и VII-ой группъ.

Возвращаюсь къ вышепоставленнымъ вопросамъ. Въ настоящее время я имѣю данныя, указывающія на существованіе явленія вторичной періодичности въ группахъ слѣдующихъ элементовъ: недѣятельные газы нулевой группы, щелочные металлы, металлы нечетной подгруппы II-ой группы и металлоиды V, VI и VII-ой группъ; для металлоидовъ явленіе рѣзче и наблюдается чаще. Принимая во вниманіе недостатокъ измѣрительнаго матеріала для характеристики соединеній элементовъ, недостаточное изученіе вообще нѣкоторыхъ элементовъ, какъ германія, цирконія, церія, элементовъ III-ей групы I-го и II-го большихъ періодовъ, наконецъ, нахожденіе, несмотря на всѣ эти неблагопріятныя условія, періодичности въ шести группахъ естественной системы элементовъ, я нахожу, что наиболѣе вѣроятенъ выводъ, что вторичная періодичность есть общее свойство элементовъ.

На второй вопросъ я нашелъ отвѣтъ, воспользовавшись теоріей Абегга [1]) о двоякой валентности элементовъ. Согласно этой теоріи мы должны различать два рода валентностей у элементовъ: нормальныя валентности и контравалентности. Въ основѣ такого различія лежитъ представленіе о полярности валентности, т. е. о положительныхъ и отрицательныхъ валентностяхъ, причемъ каждый элементъ обладаетъ одновременно максимальными положи-

---

[1]) Zeit. anorg. Chem., **39**, *1904*, 330.

тельными и отрицательными валентностями, сумма которыхъ равна 8. Нормальными являются тѣ валентности, числа которыхъ меньше 4-хъ, онъ сильнѣе другихъ, которыя названы контра-валентностями.

На основанiи этого получается слѣдующая схема распредѣленія валентностей въ періодической системѣ.

Группы:	0	I	II	III	IV	V	VI	VII
Нормальн. вал.	0	+1	+2	+3	±4	—3	—2	—1
Контравал.	—8	—7	—6	—5		+5	+6	+7

Въ группахъ IV—VII два рода валентностей Абегга отвѣчаютъ валентностямъ элементовъ въ типичныхъ водородныхъ и въ кислородныхъ соединеніяхъ по Д. И. Менделѣеву.

Въ послѣднее время вопросъ о полярности валентностей довольно моденъ и можно привести въ пользу такой полярности даже непосредственныя опытныя данныя, въ родѣ, напримѣръ изслѣдованій Стида [1]) надъ раздѣленіемъ спектровъ соединеній.

Тѣмъ не менѣе, въ теоріи Абегга, по моему мнѣнію, гораздо важнѣе положеніе о двухъ родахъ валентности, нормальныхъ и контравалентностяхъ, а на полярность я смотрю лишь, какъ на гипотезу, которая послужила Абеггу, чтобы подойти къ основному вопросу. Участіе, при образованiи различныхъ соединеній, однихъ и другихъ валентностей, различная степень проявленія обѣихъ валентностей у разныхъ элементовъ — вотъ тѣ наиболѣе интересные выводы, которые заключаетъ теорія Абегга. Изъ этихъ выводовъ я, для своей цѣли, отмѣчу слѣдующіе. Металлоиды V — VII группъ проявляютъ свои контравалентности сильнѣе, чѣмъ металлы, что связано съ большей энергичностью положительныхъ валентностей. Контравалентности обусловливаютъ образованіе молекулярныхъ и комплексныхъ соединеній. При обра-

---

[1]) Stead. Phil. Mag. (6), **22**, *1911*, 727. По этимъ изслѣдованіямъ хлоръ въ HCl заряженъ отрицательно, потому что въ трубкѣ съ HCl спектръ хлора появляется на анодѣ, наоборотъ хлорозамѣщенные углеводороды (хлористые этиленъ и этилиденъ, хлороформъ, хлорбензолъ) даютъ спектръ хлора на катодѣ. На основанiи этихъ данныхъ можно было бы очень изящно объяснить металлепсію слѣдующей реакціей:

$$CH_4 + \overset{+}{Cl}\overset{-}{Cl} = CH_3\overset{+}{Cl} + H\overset{-}{Cl}.$$

Но такіе выводы еще преждевременны, такъ какъ съ ними не согласуются нѣкоторыя другія наблюденія того-же изслѣдователя: напримѣръ, катодный спектръ хлора для фосгена и хлорнаго олова.

зованіи растворовъ участвуютъ контравалентности и вообще не использованныя еще до максимума валентности растворяющагося вещества и растворителя; то-же относится къ ассоціаціи жидкостей и т. п.

Положенія о комплексныхъ соединеніяхъ и о растворахъ являются, какъ-бы облеченными въ новую форму, мыслями Д. И. Менделѣева, неоднократно имъ высказывавшимися объ участіи сродствъ при образованіи сложныхъ и неопредѣленныхъ химическихъ соединеній [1]).

Два рода валентностей Абегга отвѣчаютъ двумъ правильностямъ измѣненія свойствъ соединеній элементовъ въ подгруппахъ періодической системы, что я и выражаю слѣдующей гипотезой:

а) Физическія и химическія свойства соединеній, образованныхъ съ нормальными валентностями элементовъ подгруппъ, подчиняются правильности тріадъ;

б) Физическія и химическія свойства соединеній, образованныхъ контравалентностями элементовъ подгруппъ, подчиняются вторичной періодичности.

Въ самомъ дѣлѣ, въ V, VI и VII группахъ нормальныя валентности элементовъ проявляются при образованіи водородныхъ соединеній и для этихъ соединеній правильность тріадъ является общимъ закономъ. Наоборотъ, кислородныя соединенія образованы контравалентностями, и потому, независимо отъ степени окисленія, здѣсь проявляется всюду вторичная періодичность. Для трехалкильныхъ соединеній V-ой группы, производныхъ водородныхъ соединеній, т. е. съ нормальными валентностями, наблюдается послѣдовательное измѣненіе свойствъ отъ N до Bi; но переходъ къ пятиатомнымъ соединеніямъ, т. е. такимъ, гдѣ проявляется контравалентность (максимальная нормальная валентность равна тремъ!), вызываетъ появленіе вторичной періодичности.

Даже тотъ фактъ, что явленіе вторичной періодичности от-

---

[1]) Напримѣръ доп. 607 Основъ Химіи. Вообще Абеггъ одинъ изъ немногихъ германскихъ химиковъ, на которыхъ чувствуется вліяніе Основъ Химіи: стоитъ хотя бы сравнить распредѣленіе матеріала въ Abegg's Handbuch der anorganischen Chemie по группамъ періодической системы и никому непонятный, хаотическій способъ распредѣленія элементовъ въ послѣднемъ изданіи Gmelin-Kraut'a, затрудняющій пользованіе справочникомъ.

крыто на кислородныхъ соединеніяхъ металлоидовъ, находится въ полномъ согласіи съ теоріей Абегга: Контравалентности здѣсь проявляются сильнѣе, чѣмъ у металловъ, потому и связанныя съ ними правильности сказываются рѣзче и яснѣе. Словомъ, всѣ приведенные пока въ этой статьѣ факты находятся въ полномъ согласіи съ формулированной выше гипотезой.

Эта гипотеза послужила мнѣ руководящей нитью для отыскиванія новыхъ случаевъ вторичной періодичности и при ея помощи я нашелъ такіе въ производныхъ галоидоводородовъ.

Ходъ моихъ разсужденій былъ такой: образованіе комплексныхъ соединеній, гидратовъ и растворовъ связано съ остаточными валентностями элеменовъ; поэтому такія соединенія для галоидоводородовъ, у которыхъ нормальныя валентности насыщены вполнѣ, должны образоваться цѣликомъ за счетъ контравалентностей, а потому для нихъ должна наблюдаться вторичная періодичность.

Такъ оно и есть на самомъ дѣлѣ. Изъ діаграммъ затвердѣванія растворовъ галоидоводородовъ получаются слѣдующія данныя для температуръ плавленія гидратовъ ихъ, причемъ (*p*) обозначаетъ, что гидратъ плавится съ разложеніемъ.

	HCl	HBr	HJ
H_2O	— 15°,35(*p*)	(*p*)	—
$2.H_2O$.	— 17°,6	— 11°,3	— 43°
$3.H_2O$.	— 24°,9	— 47°,9(*p*)	— 48°
$4.H_2O$.	—	— 55°,8	— 36°,5

Уже изъ этой таблички видно, что бромистый водородъ уклоняется отъ средины между HCl и HJ. Лучше еще это видно на теплотахъ раствореція галоидоводоровъ и производныхъ ихъ, именно солей аммонія—все по даннымъ Томсена.

	Cl	Br	J
(HR, $3H_2O$)	13362	15910	14810
(HR, $5H_2O$)	14959	17620	17380
(HR, $10H_2O$).	16157	19100	18580
(HR, $100H_2O$)	17235	19910	19180
(NH_4R, $200H_2O$)	— 3880	— 4380	— 3550

Вѣроятно соотношенія подобнаго-же порядка обусловливаютъ періодичность діэлектрическихъ постоянныхъ твердыхъ трехгалоидныхъ соединеній мышьяка и сурьмы, по измѣреніямъ Шлундта [1]).

[1]) Journ. of. phys. Chem., 8, *1904*, 122.

Необходимо только замѣтить, что тѣ-же соединенія въ жидкомъ состояніи не обнаруживаютъ такого явленія; возможно, что при образованіи кристалловъ участвуютъ дополнительныя валентности, а можетъ быть, что при пониженіи температуры появляется ассоціація частицъ, обусловливаемая, по Абеггу, контравалентностями: довольно значительныя величины діэлектрической постоянной и іонизирующія свойства этихъ соединеній заставляютъ считать ихъ находящимися на границѣ между ассоціированными и нормальными жидкостями. Привожу для наглядности числа Шлундта:

	$AsCl_3$	$AsBr_3$	AsJ_3
Твердый	3,6	3,33	5,38
Жидкій	12,5	8,83	7,0
	$SbCl_3$	$SbBr_3$	SbJ_3
Твердая	5,34	5,05	9,1
Жидкая	33,2	20,9	13,9

Характеристка контравалентностей указываетъ, что въ первыхъ группахъ періодической системы, гдѣ нормальныя валентности гораздо сильнѣе и проявляются рѣзче, вторичная періодичность должна быть явленіемъ рѣдкимъ и проявляться она можетъ только въ сложныхъ соединеніяхъ и при сложныхъ реакціяхъ, когда не только участвуютъ контравалентности, но и вліяніе ихъ не затемнено болѣе сильными нормальными.

Кромѣ того, такъ какъ по Абеггу контравалентности проявляются сильнѣе въ подчиненныхъ подгруппахъ, значитъ въ подгруппахъ нечетныхъ рядовъ I, II и III-ей группъ періодической системы (въ нихъ положительныя валентности слабѣе), то ожидать проявленія періодичности во II-ой группѣ можно скорѣе въ подгруппѣ цинка, чѣмъ въ подгруппѣ щелочно-земельныхъ металловъ. Дѣйствительно, періодичность удалось найти въ теплотахъ нейтрализаціи твердыхъ окисей разведенной соляной кислотой въ ряду Mg, Zn, Cd, Hg, между тѣмъ какъ въ ряду Mg, Ca, Sr, Ba наблюдается послѣдовательное измѣненіе тепла реакціи. Нижеслѣдующія числа вычислены по даннымъ Томсена, только для тепла образованія CdO взято число Мюллеръ-Ерцбаха [1]).

	RO_2H_2
Mg	27690
Ca	30690
Sr	39270
Ba	40040

	RO_2H_2	RO
Mg . . .	27690	—
Zn . . .	19880	—
Cd . . .	20290	20370
Hg . . .	—	18920

[1]) Gmelin-Kraut. IV, 1, 118.

Я помѣщаю ртуть непосредственно за цинкомъ, какъ висмутъ за сурьмой; дѣлаю это, признавая правильнымъ предложенное Браунеромъ [1]) положеніе въ періодической системѣ элементовъ рѣдкихъ земель. Расположеніе Браунера уничтожаетъ девятый рядъ, отведенный неизвѣстнымъ элементамъ, рядъ, который такъ „не нравился всегда“ Д. И. Менделѣеву, какъ выразился Дмитрій Ивановичъ въ засѣданіи XI-го Съѣзда Русскихъ Естествоиспытателей и Врачей, 21-го декабря 1901 г. [2]).

Если дальнѣйшія изслѣдованія подтвердятъ правильность вторичной періодичности вообще и примѣніе ея въ рядахъ Zn—Cd—Hg, P—As—Sb—Bi и т. п., то это явится подтвержденіемъ предлагаемаго Браунеромъ расположенія: IX рядъ долженъ начинаться съ Au, а X—съ нитона.

Для I-ой группы періодической системы мнѣ удалось найти вторичную періодичность въ растворимости двойныхъ сѣрнокислыхъ солей K, Rb и Cs съ двувалентными металлами, Ni, Co, Zn, Cu. Соли изслѣдованы Локомъ, растворимость дана въ граммъ-молекулахъ въ литрѣ при 25° [3]).

Соли образуютъ группу изомерныхъ формъ

$$R_2 . Me^{II}(OS_4)_2 . 6H_2O,$$

такъ что сравненіе ихъ между собой вполнѣ законно.

	Ni	Co	Zn	Cu
K.	0,209	0,391	0,393	0,350
Rb	0,142	0,220	0,236	0,241
Cs	0,495	0,810	0,738	0,882

Для всѣхъ четырехъ рядовъ солей соль рубидія растворяется меньше, чѣмъ соль калія и меньше, чѣмъ соль цезія: картина, вполнѣ напоминающая прочность кислородныхъ соединеній галоидовъ. А между тѣмъ, растворимость простыхъ сѣрнокислыхъ солей подчиняется правильности тріадъ: съ увеличеніемъ атомнаго вѣса растворимость увеличивается, какъ это видно изъ слѣдующихъ данныхъ, гдѣ приведена растворимость въ вѣсовыхъ частяхъ на 100 в. ч. воды.

---

[1]) Ж. Р. Х. О., **34**, *1902*, 142.

[2]) Къ сожалѣнію, это выраженіе Д. И. Менделѣева не попало въ протоколъ.

[3]) Взято изъ Urbain et Sénéchal. Introduction à la chimie des complexes. P. 464.

K_2SO_4	8,46(0°)	9,7(10°)	10,9(20°)
Rb_2SO_4	—	42,4(10°)	—
Cs_2SO_4	158,7(—2°)	—	163,5(17°—18°)

Тѣ-же соли обнаруживаютъ явленіе вторичный періодичности и для металловъ II-ой группы. Сопоставленіе растворимости солей аммонія, рубидія и цезія для Mg—Zn—Cd обнаруживаетъ, что растворимость соли цинка меньше, чѣмъ для магнія и кадмія. Сравненіе растворимости простыхъ солей здѣсь сдѣлать нельзя, потому что сѣрнокислыя соли Mg, Zn и Cd даютъ различные кристаллогидраты.

	NH_4	Rb	Cs
Mg	0,791	0,521	1,106
Zn	0,480	0,236	0,738
Cd	2,125	1,615	2,445

Интересно, что въ каліевыхъ, рубидіевыхъ и цезіевыхъ квасцахъ алюминія и хрома, изслѣдованныхъ тѣмъ же Локомъ, явленій вторичной періодичности не наблюдается: растворимость падаетъ правильно при увеличеніи атомнаго вѣса щелочнаго металла.

Для элементовъ нулевой группы періодическое измѣненіе вязкости было найдено Ранкиномъ въ 1911 году [1]); я обратилъ вниманіе на этотъ случай вторичной періодичности и теперь остановлюсь немного подробнѣе на группѣ гелія, весьма интересной во многихъ отношеніяхъ.

Нулевая группа періодической системы состоитъ въ настоящее время изъ шести элементовъ, довольно хорошо изученныхъ относительно ихъ физическихъ свойствъ. Въ слѣдующей таблицѣ я привожу рядъ данныхъ, выбранныхъ мною изъ наиболѣе новыхъ и надежныхъ изслѣдованій.

Въ таблицѣ приведены: температуры плавленія, кипѣнія (760 мм.). и критическія; критическія давленія въ атмосферахъ; величины a и b уравненія Фанъ-деръ-Ваальса, вычисленныя изъ критическихъ данныхъ [2]); коэффиціентъ преломленія свѣта для длины волны 579 μμ.; растворимость въ одномъ объемѣ воды при 0° и 760 мм. давленія газа; внутреннее треніе газовъ при 0° по измѣреніямъ Ранкина; относительный радіусъ молекулъ (для гелія

[1]) Phil. Mag. (6), **21**, *1911*, 45.

[2]) Landolt-Börnstein. Physikalisch-chemische Tabellen. *1912*. Стр. 439. Для неона и нитона величины a и b вычислены мною изъ приведенныхъ въ моей таблицѣ данныхъ $t_{кр.}$ и $p_{кр.}$.

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Nt
Темп. плавл.	— 272°	— 253°	— 187°,9	— 169°	— 140°	— 71°
Темп. кип.	— 268°,8	— 233°	— 185°,8	— 151°,7	— 106°,9	— 62°
Крит. темп.	— 267°,8	— 218°	— 117°,4	— 62°,5	+ 16°,6	+ 104°,5
Крит. давл.	2,26	29	52,9	54,3	58,2	62,4
$a \cdot 10^5$	5	60	259	462	818	1285
$b \cdot 10^6$	700	834	1348	1776	2303	2650
Коэфф. преломленія свѣта для 579μμ	1,000034	1,000067	1,000280	1,000428	1,000703	—
Раств. въ 1 об. H_2O при 0° и 760 мм.	0,0150	0,0114	0,0578	0,1166	0,2189	0,5060
$\eta \cdot 10^4$ (0°)	1,879	2,981	2,102	2,334	2,107	2,130
Молек. радіусъ	1,00	1,19	1,68	1,91	2,25	2,57
Атомная плотность	1,00	2,99	2,12	3,00	2,90	3,28

принятъ за единицу), вычисленный Ранкиномъ изъ вязкости при помощи уравненій кинетической теоріи газовъ и вычисленная съ помощью этихъ величинъ Ранкиномъ-же относительная плотность отдѣльныхъ атомовъ. Согласно указаніямъ Ранкина, физическое значеніе молекулярнаго радіуса заключается въ связи съ относительными величинами разстояній отъ центра молекулы, на которыхъ притягательныя силы молекулъ принимаютъ замѣтныя величины.

Почти всѣ, помѣщенныя въ таблицу, величины подчиняются вторичной періодичности. На первый взглядъ это должно показаться страннымъ: вторичная періодичность связана съ валентностями, а элементы нулевой группы абсолютно химически недѣятельны, валентность ихъ равна нулю. Болѣе детальное разсмотрѣніе объясняетъ это кажущееся противорѣчіе.

На мой взглядъ вся современная стехіометрія въ той части ея, которая говоритъ о соотношеніи между физическими свойствами и химическимъ составомъ и строеніемъ веществъ, является доказательствомъ правильности того стараго Ньютоніановскаго обобщенія химическихъ и физическихъ силъ съ силой всемірнаго тяготѣнія, красивѣйшимъ проявленіемъ котораго былъ знаменитый Essai de statique chimique Бертолле, приведшій къ выясненію вліянія массъ въ химическихъ процессахъ. Открытіе аргона и его аналоговъ дало новыя, наиболѣе яркія подтвержденія тѣсной связи между химическими силами и физическими силами сцѣпленія, притяженія частицъ и т. п. Это видно изъ того, что элементы нулевой группы, вполнѣ химически недѣятельные, дающіе даже при низкихъ температурахъ одноатомныя молекулы, обнаруживаютъ и ничтожныя величины силъ простого физико-механическаго притяженія между молекулами. Это притяженіе между частицами, обусловливающее сцѣпленіе, поверхностное натяженіе и т. п., настолько мало, что эти вещества удерживаются въ состояніи газовъ при такихъ температурахъ, при которыхъ другія вещества, образованныя химически дѣятельными элементами, и обладающія равной величины или даже меньшими молекулами уже превратились въ жидкости. Сравненіе данныхъ въ самомъ дѣлѣ указываетъ, что температуры плавленія, кипѣнія и критическія, обычно повышающіяся при увеличеніи молекулярнаго вѣса веществъ, для элементовъ нулевой группы оказываются ненормально, исключительно низкими. Въ связи съ этимъ Фанъ-деръ-Ваальсовская величина a, характеризующая величину взаимнаго

притяженія молекулъ для гелія и его аналоговъ меньше, чѣмъ для другихъ простыхъ и сложныхъ веществъ: отсутствіе химическихъ силъ ведетъ къ ненормально малымъ силамъ притяженія. Въ слѣдующей таблицѣ я привожу для сравненія рядъ веществъ въ порядкѣ увеличенія молекулярнаго вѣса ихъ, причемъ я старался подобрать вещества съ наименьшими величинами a.

	Мол. вѣсъ.	Крит. темп.	$a \cdot 10^5$
H_2	2,016	— 241°	386
He	3,99	— 267°,8	5
CH_4	16,032	— 81°,8	376
Ne	20,2	— 218°	60
C_2H_2	26,016	+ 35°,5	875
CO	28,00	— 139°,5	285
N_2	28,02	— 146°,0	259
C_2H_4	28,032	+ 9°,5	891
NO	30,01	— 96°	267
C_2H_6	30,048	+ 32°,1	1074
O_2	32,00	— 118°,8	265
HCl	36,468	+ 51°,8	714
Ar	39,88	— 117°,4	259
Cl_2	70,90	+ 146°,0	1063
Kr	82,92	— 62°,5	462
н.C_6H_{14}	86,112	+ 234°,5	4861
н.C_8H_{18}	114,144	+ 296°,2	7440
Xe	130,2	+ 16°,6	818
$GeCl_4$	214,34	+ 276°,9	4504
Nt	222,4	+ 104°,5	1285
$SnCl_4$	260,84	+ 318°,70	5363

Я нарочно привелъ рядомъ вещества самыхъ разнообразныхъ химическихъ функцій и между всѣми ними элементы нулевой группы даютъ наиболѣе низкія критическія температуры и наименьшія величины a. Но все-же нѣкоторое сцѣпленіе есть, газы могутъ сжижаться и при повышеніи атомнаго вѣса увеличивается взаимное притяженіе молекулъ. Значитъ какія-то силы есть: это могутъ быть слабыя, но все-же какія-то остаточныя валентности.

Теорія двоякаго рода валентностей Абегга указываетъ, что по положенію этихъ элементовъ въ періодической системѣ они должны обладать нулевыми нормальными валентностями и 8-ю контравалентностями.

Поэтому очевидно, что, такъ какъ нормальныя валентности вообще нулевыя, то силы притяженія должны быть связаны съ проявленіемъ слабыхъ контравалентностей, отъ которыхъ и должны

зависѣть физическія свойства простыхъ веществъ. Слѣдовательно, согласно вышеформулированной мною гипотезѣ, физическія свойства должны подчиняться вторичной періодичности. Этотъ выводъ подтверждается при детальномъ разсмотрѣніи таблицы свойствъ элементовъ. Числа внутренняго тренія и атомной плотности явно періодичны; въ другихъ свойствахъ періодичность обнаруживается при разсмотрѣніи разностей или отношеній чиселъ для двухъ сосѣднихъ по величинѣ атомнаго вѣса элементовъ. Такія разности Δ и отношенія приведены въ слѣдующей таблицѣ.

	He — Ne	Ne — Ar	Ar — Kr	Kr — Xe	Xe — Nt
Δ темп. плав.	19	65,1	18,9	29	69
Δ темп. кип.	35,8	47,2	34,1	44,8	44,9
Δ крит. темп.	49,8	100,6	54,9	79,1	87,9
$a'' : a'$	12	4,3	1,7	1,8	1,6
$b'' : b'$	1,19	1,62	1,32	1,30	1,15
$(n''-1):(n'-1)$	1,97	4,18	1,53	1,64	—
Растворимости отношенія .	0,76	5,07	2,01	1,87	2,31
Δ мол. рад.	0,19	0,49	0,23	0,34	0,32

Для температуръ плавленія, кипѣнія и критическихъ отъ гелія до ксенона мы видимъ поперемѣнно бо̀льшія и мѐньшія разности; это такое же отношеніе, какое наблюдается, напримѣръ, для температуръ плавленія предѣльныхъ углеводородовъ. Оно указываетъ, что эти температуры лежатъ не на одной кривой, а на двухъ, расположенныхъ одна подъ другой, если по оси абсциссъ отложены атомные вѣса: He, Ar, Xe, расположены на верхней кривой, Ne и Kr на нижней. Разницы для Nt — Xe не укладываются въ эти двѣ кривыя, можетъ быть потому, что взятыя мною цифры Рамзая и Грэя для нитона не совсѣмъ точны.

Для критическихъ давленій я не привелъ данныхъ, потому что едва-ли эти величины для всѣхъ элементовъ опредѣлены съ достаточной точностью: вѣдь это одни изъ самыхъ трудныхъ опредѣленій. Возможно, что по той-же причинѣ отношенія величинъ a и b, вычисляемыхъ изъ $t_{кр.}$ и $p_{кр.}$, не даютъ опредѣленной картины: какъ будто правильное паденіе, но есть и величины, выступающія изъ ряда.

Самостоятельныя величины коэффиціентовъ преломленія даютъ явную періодичность наростанія величины $n-1$. Для растворимости періодичность неправильна, что, можетъ быть, происходитъ отъ невѣрнаго опредѣленія растворимости неона [1]). Наконецъ, для

---

[1]) *Для* Ne *данныя Антропаффа, для другихъ газовъ данныя его-же,* Естрейхера и Бойля (Таблицы Ландольта *1912,* стр. 598).

молекулярнаго радіуса мы имѣемъ правильное періодическое нарастаніе величины. Словомъ, для элементовъ нулевой группы совсѣмъ не видно постепеннаго измѣненія величинъ свойствъ при увеличеніи атомнаго вѣса, наоборотъ, вторичная періодичность проявляется или совершенно точно, или же не совсѣмъ правильно; въ послѣднихъ случаяхъ новыя изслѣдованія были-бы очень полезны для выясненія вопроса.

Рядъ приведенныхъ фактовъ и соображеній кажется мнѣ достаточно убѣдительнымъ доказательствомъ того, что существуетъ, во-первыхъ, двѣ правильности, управляющія химическими и физическими свойствами элементовъ и ихъ соединеній въ подгруппахъ періодической системы, и что, во-вторыхъ, эти двѣ правильности, правильность тріадъ и вторичная періодичность, тѣсно связаны съ двумя родами валентностей элементовъ, первая съ нормальными, вторая — съ контравалентностями.

Съ другой стороны валентности элементовъ тѣсно связаны, согласно съ современнымъ ученіемъ объ электромагнитныхъ явленіяхъ, съ электроннымъ строеніемъ атомовъ, обусловливающимъ валентными [1]) и другими электронами оптическія свойства вещества. Поэтому должно ожидать двухъ правильностей и для основныхъ оптическихъ свойствъ элементовъ, каковыми являются спектры ихъ.

Это ожиданіе подтверждается при изученіи величинъ, характеризующихъ спектры близкихъ, по ихъ положенію въ періодической системѣ, элементовъ. Между такими величинами, рядомъ съ константами серій спектральныхъ линій, особенно характерными являются величины $\frac{\nu}{A^2}$, гдѣ ν есть разница чиселъ колебанія для линій въ дуплетахъ или триплетахъ главной или побочныхъ спектральныхъ серій, а A — атомный вѣсъ элемента. Кайзеръ и Рунге, обратившіе вниманіе на эту величину, показали, что для аналогичныхъ элементовъ, напримѣръ для щелочноземельныхъ металловъ, она является величиной постоянной: $\frac{\nu}{A^2} = \text{Const}$. Ридбергъ показалъ періодическое измѣненіе этой величины съ атомнымъ вѣсомъ элементовъ. Позднѣе Кайзеръ и Прехтъ указали, что зависимость здѣсь сложнѣе и вмѣсто квадрата атомнаго вѣса надо брать вообще степень, различную для различныхъ группъ

---

[1]) „The valency electrons“ англійскихъ изслѣдователей.

элементовъ, но одну и ту-же въ предѣлахъ одной группы. На основаніи этой правильности Рунге и Прехтъ [1]) вычислили атомный вѣсъ радія и нашли его равнымъ 257,8. Послѣ этого Рудорфъ [2]) показалъ, что одна и та-же, хотя бы и дробная степень не даетъ въ одной и той же группѣ элементовъ постоянной величины для $\frac{\nu}{A^n}$.

Поэтому Рудорфъ ищетъ зависимости величины $\frac{\nu}{A^2}$ отъ атомнаго вѣса; получаются кривыя очень сложной формы, дающія иногда довольно интересные результаты, напримѣръ: Mg, элементъ переходный между щелочноземельными металлами и металлами группы цинка, лежитъ на пересѣченіи двухъ кривыхъ для обѣихъ подгруппъ. Маршаль Уаттсъ [3]) вычислилъ сложную кривую вмѣсто логариѳмической прямой Рунге и Прехта для щелочноземельныхъ металловъ и нашелъ этимъ путемъ атомный вѣсъ Ra : 226,56. Изъ этихъ указаній видно, что нѣкоторая зависимость между ν и A^2 есть, но форма ея еще не совсѣмъ ясна.

Разсматривая кривыя и числа, приводимыя Рудорфомъ, я нашелъ, что величина $\frac{\nu}{A^2}$ измѣняется или послѣдовательно или періодически при увеличеніи атомнаго вѣса элементовъ подгруппы. Въ слѣдующихъ таблицахъ обозначены черезъ ν разницы чиселъ колебаній въ дуплетахъ, черезъ ν_1 — разницы чиселъ колебаній между первой и второй и черезъ ν_2 — между первой и третьей линіями триплетовъ.

Періодичность появляется въ тѣхъ подгруппахъ, въ которыхъ сильнѣе проявляются контравалентности и въ которыхъ уже были поэтому наблюдены явленія вторичной періодичности. Такъ, металлоиды VI-ой группы, для кислородныхъ соединеній которыхъ періодичность отмѣчена еще Томсеномъ, даютъ и періодически измѣняющіяся величины $\frac{\nu}{A^2}$, причемъ кромѣ группы сѣры эта правильность распространяется и на кислородъ, т. е. на всѣ металлоиды VI группы.

---

[1]) Physik. Zeit., **4**, *1903*, 285.
[2]) Zeit. phys. Chem., **50**, *1905*, 100.
[3]) Phil. Mag. (6), **18**, *1909*, 411.

	$\frac{100\nu_1}{A^2}$	$\frac{100\nu_2}{A^2}$
O	1,44	2,25
S	1,77	2,85
Se.	1,65	2,35
Te	1,83	—

Для элементовъ II-ой группы особенно ясно проявляются обѣ правильности: у щелочноземельныхъ металловъ, съ сильными нормальными валентностями — послѣдовательное измѣненіе, характерное для нормальныхъ валентностей, у металловъ группы цинка, съ ослабленными нормальными валентностями — видна характеризующая контравалентности періодичность, неясно проявленная въ триплетахъ (періодическое увеличеніе) и отчетливая, бросающаяся въ глаза — въ дуплетахъ.

	$\frac{100\nu_1}{A^2}$	$\frac{100\nu_2}{A^2}$	$\frac{100\nu}{A^2}$
Mg	6,93	10,30	15,5
Ca	6,58	9,80	13,85
Sr	5,12	7,55	10,45
Ba	—	—	8,95
Mg	6,93	10,30	15,5
Zn	9,10	13,55	20,4
Cd	9,27	13,55	19,65
Hg	11,58	16,0	24,55

Для K — Rb — Cs наблюдается послѣдовательное уменьшеніе, для Cu — Ag — Au — послѣдовательное увеличеніе, для Al — Ga — Zn — Tl — такое-же увеличеніе величинъ $\frac{\nu}{A^2}$ въ дуплетахъ.

Заканчивая на этомъ мое изслѣдованіе, полагаю, что мнѣ удалось обратить вниманіе химиковъ на своеобразное явленіе вторичной періодичности, что дальнѣйшія изслѣдованія разъяснятъ болѣе точно его сущность и что оно поможетъ намъ въ нашихъ стремленіяхъ понять природу химическихъ элементовъ.

О валентности элементовъ.

Сообщенiе II.

(Простѣйшiя органическiя соединенiя азота).

Г. Поварнина.

Въ первомъ моемъ сообщенiи о валентности элементовъ [1]) я изложилъ гипотезу раздвоенныхъ (sc. полярныхъ) связей, которая могла бы замѣнить гипотезу добавочныхъ сродствъ въ примѣненiи, главнымъ образомъ, къ комплекснымъ соединенiямъ. Тамъ же я указалъ, что изложенная мною гипотеза примѣнима и къ органическимъ соединенiямъ, при чемъ привелъ нѣсколько примѣровъ такого приложенiя къ проблемамъ о бензолѣ, о карбоновыхъ кислотахъ, о коньюгированныхъ системахъ, о трифенилъметилѣ и т. д. Съ другой стороны, я тогда же отмѣтилъ, что предлагаемая мною гипотеза нуждается въ многочисленныхъ опытахъ и провѣркахъ строенiй, ибо одной изъ посылокъ теорiи полярныхъ сродствъ, въ которую гипотеза раздвоенныхъ сродствъ входитъ, какъ частность, является обобщенное предположенiе Кекуле-Бели о пантавтомерiи.

Подобныхъ провѣрокъ строенiя тѣлъ, разъ гипотеза будетъ принята, потребуется очень много, ибо классовъ органическихъ соединенiй, уже уложенныхъ въ структурныя схемы, не мало. Провѣрка любого класса должна намъ дать нѣкоторыя ограниченiя въ количествѣ возможныхъ тавтомеровъ чисто эмпирическимъ путемъ, и лишь выполнивъ, хотя частью, эту подготовительную работу,—переработку существующаго матерiала согласно взглядамъ новой теорiи, возможно приступить къ опытамъ, долженствующимъ выяснить величины зарядовъ полярныхъ сродствъ каждаго элемента,—съ большей или меньшей увѣренностью, что заряды эти существуютъ на самомъ дѣлѣ.

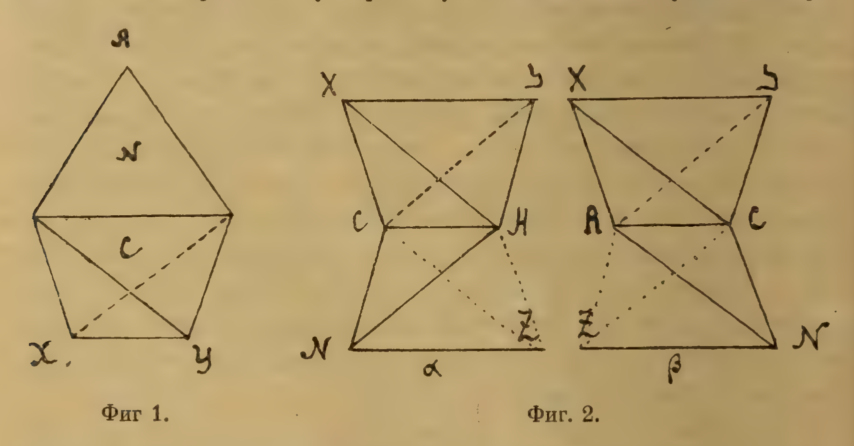
Вполнѣ естественно начать пересмотръ со структуръ тѣхъ соединенiй, которыя строятся при помощи добавочныхъ гипотезъ, исключаемыхъ теорiей полярныхъ сродствъ. Среди такихъ соединенiй особенно выдѣляется классъ азотистыхъ веществъ, въ силу предполагаемой обычно неустойчивости значности азота, въ то время какъ наша теорiя обходилась до сихъ поръ безъ допущенiя этой неустойчивости, вводя ограничительный постулатъ для

[1]) Ж. Р. Х. О. *(1915)*, № 2—3. Комплексы и валентность элементовъ.

измѣненія валентности элементовъ [1]): „измѣненіе значности элементовъ обусловливается лишь процессами возстановленія, окисленія и пирогенетическими“, при чемъ характеръ послѣднихъ поясняется примѣрами:

$$PtCl_4 \rightarrow Pt;\ (COOH)_2 = CO_2 + CO + H_2O$$ [2]).

Съ другой стороны, многія органическія соединенія азота имѣютъ изомеры, объясняемые теперь теоріей Ганча-Вернера о синъ-анти изомеріи, излагаемой Вантъ-Гоффомъ такъ [3]). „Предполагая, что сродства углерода расположены по угламъ тетра-



Фиг 1. Фиг. 2.

эдра, а сродства азота по угламъ треугольника, соединеніе углерода съ азотомъ двумя сродствами выразится фиг. 1, при чемъ точки ANCXY будутъ въ одной плоскости, проходящей черезъ линію XY. Подъ вліяніемъ силъ протяженія anziehende Kräfte), исходящихъ изъ X и Y, связанный съ системой въ точкѣ A, радикалъ можетъ быть отклоненъ до состоянія равновѣсія или въ сторону X, или въ сторону Y... Ганчъ и Вернеръ очень подходяще изображаютъ это отношеніе схемами:

NA AN
‖ ‖
XCY XCY“.

Это объясненіе Вантъ-Гоффа чисто динамическаго характера и вполнѣ послѣдовательное, ибо азотъ въ немъ предполагается внутри треугольника (аналогично тому, какъ углеродъ находится

---

[1]) Высказанный въ примѣчаніи въ сообщеніи I.

[2]) Нѣкоторая неопредѣленность этого постулата заставляетъ думать, что наша формулировка его — лишь временная, — до уясненія сущности возстановленія и окисленія.

[3]) Die Lagerung der Atome im Raume, *1894*, 132—3.

внутри тетраэдра); въ позднѣйшихъ популярныхъ работахъ динамическій характеръ объясненія почти игнорируется, и Голлеманъ, напр. [1]), прямо представляетъ изомеры такого характера, согласно фиг. 2, гдѣ азотъ имѣетъ сродства направленными по ребрамъ тетраэдра, не оговариваясь, что въ исходной формѣ атома азота — сродства находятся въ одной плоскости. Конечно, этотъ послѣдній взглядъ совершенно не обоснованъ: тетраэдрическая форма атомной сферы дѣйствія азота—есть лишь деформированная подъ вліяніемъ нѣкоторыхъ силъ первоначальная плоскостная форма. Не считаясь съ этимъ взглядомъ, мы должны, однако, замѣтить, что теорія деформаціи сферы дѣйствія азота, изложенная Вантъ-Гоффомъ, не рѣшаетъ вопроса, почему ароматическіе радикалы вызываютъ син- и анти-изомерію, а параффиновые радикалы не вызываютъ этой изомеріи. Но и по существу—взглядъ Вантъ-Гоффа предполагаетъ въ данномъ случаѣ между атомами молекулы два вида силъ — связи (или сродства), которые могутъ быть изображены извѣстными символами, — и „силы притяженія“, которые не изображаются никакими символами, а лишь подразумѣваются въ структурной схемѣ молекулы. Однако, предполагать два вида силъ, дѣйствующихъ въ молекулѣ — силы „связывающія“ и силы „притягивающія“ теперь уже не имѣютъ смысла; въ худшемъ случаѣ — здѣсь полезно было бы ввести дополнительныя сродства Вернера, (противъ коихъ несомнѣнно можно выставить возраженія, уже приведенныя нами въ I сообщеніи), но оставить эти притягивающія силы внѣ терминовъ структурной химіи — совершенно невозможно. Любая структурная схема изображаетъ собою качественную сторону строенія молекулы; игнорировать одинъ изъ факторовъ фиксаціи атомовъ молекулы въ томъ или иномъ положеніи — невозможно.

Итакъ, обѣ эти дополнительныя въ химіи азота гипотезы — суть лишь рабочія наслоенія въ структурной химіи; но примѣненіе ихъ вызвало въ свою очередь гипотезы — детали въ нѣкоторыхъ отдѣльныхъ случаяхъ, какъ будетъ видно ниже.

Попробуемъ, исходя изъ нашихъ общихъ положеній, реконструировать главнѣйшія соединенія азота, извѣстныя органической химіи, устранивъ обѣ упомянутыя гипотезы; несомнѣнно, многія конструкціи при этомъ могутъ показаться странными; съ другой стороны кое-гдѣ намъ встрѣтятся неопредѣленности въ выборѣ тавтомеровъ. Однако и то, и другое не должно насъ сму-

---

[1]) Орг. Химія, пер. Генерозова, 308.

щать: наша цѣль заключается не въ „окончательномъ“ закрѣпленіи структурныхъ формулъ (символовъ), а въ выясненіи вопроса можетъ ли наша гипотеза, введя ограниченія въ толкованіе фактовъ, объяснить извѣстныя явленія, устранивъ тѣ натяжки, которыми пользуется общая химія въ объясненіи этихъ фактовъ, или, въ крайнемъ случаѣ, уменьшивъ общее количество натяжекъ. Что касается предсказанія, то мы увидимъ, что и здѣсь наша гипотеза предсказываетъ гораздо больше комбинаціи атомовъ, чѣмъ допускается современной химіей, хотя стабильность соединеній она не можетъ предсказать съ достаточной увѣренностью въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ. Это вполнѣ понятно — она касается лишь качественной, такъ сказать, стороны дѣла, переводя объясненіе фактовъ динамическаго характера на языкъ статики. Лишь изученіе динамическихъ элементовъ процессовъ (т. е. полярныхъ зарядовъ сродствъ) можетъ дозволить излагать динамику языкомъ ей свойственнымъ. Сначала надо нащупать жилу — разработка ея впереди.

Начнемъ переоцѣнку строенія азотсодержащихъ тѣлъ съ такъ называемыхъ „нитросоединеній“, какъ веществъ, въ коихъ главнымъ образомъ азотъ считается пятизначнымъ безъ достаточныхъ къ тому основаній. При этой переоцѣнкѣ станетъ яснымъ, что терминъ „нитро“ удобнѣе замѣнить терминомъ „нитрито“. Тѣмъ не менѣе мы сохранимъ прежнюю терминологію, ибо въ сущности пока она ничему не мѣшаетъ.

Нитро (-нитрито) соединенія.

Вполнѣ понятно, что, базируя нашу гипотезу на періодической системѣ элементовъ, мы не имѣемъ права считать азотъ въ азотной кислотѣ — высшей стабильной кислородной кислотѣ азота — не пятизначнымъ; таковой валентностью азота объясняется его положеніе въ 5-ой группѣ періодической системы. Поэтому структура азотной кислоты, согласно высказанному нами предположенію о строеніи кислотъ, должна выразиться схемами α, въ то время какъ структура азотистой кислоты, производимой несомнѣнно, отъ трехзначнаго азота — схемами β [1]):

---

[1]) Гипотеза тавтомеріи азотистой кислоты по схемѣ

$$\overset{\overset{\text{O}\ a}{\|}}{\underset{\text{III}}{\text{N}}} - \text{OH} \rightleftarrows \text{H} - \overset{\overset{\text{O}\ b.}{\|}}{\underset{\text{V}}{\text{N}}} = \text{O}$$

кажется намъ крайне необоснованной, ибо въ ней имѣются серьезныя на-

$$H\langle {}^{O}_{O} \rangle N = O \rightleftarrows HO - N\langle {}^{O}_{O} \qquad H\langle {}^{O}_{O} \rangle N \rightleftarrows HO - N = O.$$

α β

Обѣ эти кислоты даютъ нитросоединенія, при чемъ, предполагается, имѣютъ мѣсто слѣд. реакціи:

$$R.H + H\overset{v}{N}O_3 = R.\overset{v}{N}O_2 + H_2O \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; , \qquad (I)$$

$$R.X + M.\overset{III}{N}O_2 = R.\overset{v}{N}O_2 + MX \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \qquad (II)$$

Если обычное нитрованіе согласно реакціи I объясняется здѣсь довольно удовлетворительно, то реакція В. Мейера (II) производитъ при допущеніи азота въ нитро-соединеніяхъ пятизначныхъ крайне странное впечатлѣніе; странность эта лишь усугубляется, если вспомнить, что нитрованіе сопровождается образованіемъ азотистыхъ эфировъ, въ коихъ азотъ допускается трехзначнымъ. Здѣсь невозможно даже провести аналогіи между реакціей II и реакціей $\overset{III}{N}H_3 + HCl = \overset{v}{N}H_4Cl$, такъ какъ послѣдняя реакція — есть реакція присоединенія, а реакція В. Мейера — процессъ обмѣннаго разложенія; правда Е. Вагнеръ, вводя гипотезу промежуточнаго продукта присоединенія, пытается обойти это возраженіе, вопреки принципу простоты съ точки зрѣнія обычной, но въ этомъ объясненіи имѣется натяжка, ибо по существу азотъ въ реакціяхъ α и β находится въ различныхъ условіяхъ:

$$\overset{III}{N}H_3 + HCl = \overset{v}{N}H_4Cl \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \qquad \alpha$$

$$AgO_2\overset{III}{N} + R.X = AgO_2\overset{v}{N}.RX \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \qquad \beta$$

Въ амміакѣ азотъ связанъ съ водородомъ, въ азотистометаллической соли — съ кислородомъ. Такимъ образомъ для возможности проведенія аналогіи вводится посылка, что азотъ способенъ повышать значность, независимо отъ элементовъ съ нимъ связанныхъ. Болѣе того, нитротѣла далеко не всегда возстановляются до аминовъ количественно, даже если дѣло идетъ о первичныхъ соединеніяхъ; при возстановленіи нѣкоторая часть ихъ нерѣдко реагируетъ, какъ азотистые эфиры; такимъ образомъ

тяжки — произвольное измѣненіе значности азота, невозможность раціональнаго объясненія іонизаціи водорода въ схемѣ *b* и немотивированный прыжокъ водорода отъ кислорода къ азоту и обратно.

нитротѣла какъ бы способны изомеризоваться въ азотистые эфиры (и обратно); если не создавать и здѣсь добавочную гипотезу, придется думать, что здѣсь имѣется процессъ $N^{V} \rightleftarrows N^{III}$, въ коемъ уже нѣтъ никакой аналогіи съ реакціей присоединенія HCl къ амміаку. Такимъ образомъ, вопросъ о генезисѣ въ реакціи В. Мейера или объясняется при помощи добавочныхъ гипотезъ или по просту игнорируется.

Если отвлечься отъ общаго постулата „значность азота мѣняется безъ видимыхъ къ тому основаній“, — постулата, санкціонирующаго незнаніе, — для объясненія этихъ реакцій (I, II) допускается двѣ главныхъ гипотезы: 1) сильный окислитель HNO_3 при нитрованіи углеводородовъ, вообще говоря способныхъ къ окисленію веществъ, не мѣняетъ значности своего азота; 2) азотъ азотистой кислоты въ реакціи В. Мейера вмѣстѣ и повышаетъ свою значность безъ достаточныхъ простыхъ къ тому основаній и не измѣняетъ ея.

Допущеніе этихъ гипотезъ влечетъ за собой новыя предположенія. Такъ, при дѣйствіи щелочей на нитросоединенія имѣетъ нерѣдко мѣсто обратное пониженіе значности, напр.:

$$м\text{-}C_6H_4(\overset{V}{N}O_2)_2 + KOH = K\overset{III}{N}O_2 + м\text{-}C_6H_4\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown NO_2\end{matrix};$$

аналогичная реакція имѣетъ мѣсто и при тринитробензолахъ и во многихъ другихъ случаяхъ [1]).

Какъ разъ наоборотъ:

$$C_6H_5 - \overset{VI}{S}\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O \\ = O \\ \diagdown OK\end{matrix} + KOH = C_6H_5OH + \overset{VI}{S}\begin{matrix}\diagup K \\ = O \\ = O \\ \diagdown OK\end{matrix}$$

---

[1]) Аналогично протекаетъ реакція сульфопроизводныхъ:

$$C_6H_5.\overset{VI}{S}O_3K + KOH = C_6H_5.OH + K_2\overset{IV}{S}O_3;$$

мы не считаемъ возможнымъ принять сѣру въ сѣрнистой кислотѣ шестизначной, ибо схема ея тавтомеріи

$$HO - \overset{VI}{S}\begin{matrix}\diagup O \\ = O \\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{matrix} \rightleftarrows HO - \overset{IV}{S} - OH \atop \| \atop O$$

кажется намъ такъ-же необоснованной, какъ и аналогичное допущеніе для азотистой кислоты (см. выше).

Благодаря неопредѣленности валентности азота строеніе гидроксамовыхъ кислотъ недостаточно ясны. Имѣя въ виду образованіе гидроксамовыхъ кислотъ при дѣйствіи ангидридовъ, эстеровъ и амидовъ кислотъ и самихъ кислотъ на гидроксиламинъ [1]), по существу производное несомнѣннаго трехзначнаго азота, мы должны, или допускать азотъ въ гидроксамовыхъ кислотахъ трехзначнымъ, какъ это и дѣлаютъ болѣе старые авторы, или принимать повышеніе значности азота уже при образованіи соли гидроксиламина во время реакціи, какъ предполагаютъ новѣйшіе авторы [2]). Строеніе гидроксамовыхъ кислотъ въ первомъ случаѣ будетъ соотвѣтствовать схемѣ I, а во второмъ—схемамъ II, причемъ не опредѣляется, какую именно формулу α- или β-нужно придать гидроксамовой кислотѣ:

$$R_1-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{OH}{|}}{N}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R_2$$

I

$$R_1-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{H}{|}}{N}}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R_2 \qquad R_1-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=\overset{\overset{O}{\|}}{N}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R_2$$

α II β

Однако, допуская азотъ въ гидроксамовыхъ кислотахъ трехзначнымъ, мы опять принуждены допустить переходъ 5-значнаго азота въ трехзначный безъ достаточной мотивировки, напр.:

$$R_1-CH=\overset{V}{\underset{\underset{O}{\|}}{N}}-O.Na+Cl-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R_2 = NaCl+R_1-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{III}{\underset{\underset{OH}{|}}{N}}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R_2$$

Изонитрожирная соль Na. Гидроксамовая кислота.

Допущеніе же азота въ гидроксамовыхъ кислотахъ пятизначнымъ приводитъ насъ къ повышенію значности азота въ соляхъ гидроксиламина, аналога амміака, противъ чего мы уже возражали въ предыдущемъ сообщеніи; кромѣ того, самый процессъ образованія гидроксамовыхъ кислотъ объясняется при этомъ своеобразной перегруппировкой, въ коей кислородъ мѣняется мѣстомъ съ водородомъ, т. е. новой дополнительной гипотезой:

---

[1]) H. Meyer. Konstit. Ermit. d. org. Verbind., I Aufl., 396 и др.

[2]) Голлеманъ. Орг. Химія, пер. Генерозова, 287.

$$R_1-\underset{\underset{O}{\|}}{N}\!\!\!CH=N-ONa + Cl-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R_2 \rightarrow R_1-CH=\underset{\underset{O}{\|}}{N}-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R_2 \rightarrow R_1-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{N}}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R_2$$

$$\searrow R_1-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=\underset{\underset{O}{\|}}{N}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R_2$$

Правда, перегруппировки водороднаго атома (хотя бы и немотивированныя)—довольно обычное явленіе въ химіи, но обобщеніе этого объясненія фактовъ на другіе элементы (ср. ниже)—все же довольно произвольно.

Пониженіе значности азота при переходѣ нитрожирныхъ тѣлъ подъ вліяніемъ кислотъ при нагрѣвѣ въ жирныя соли гидроксиламина послѣ всѣхъ перечисленныхъ сомнительныхъ допущеній не является уже чѣмъ либо особенно страннымъ.

Слѣдуетъ отмѣтить, что хромоизомерія нитроловыхъ кислотъ подъ вліяніемъ OH′ и хромотавтомерія нитроловъ, въ зависимости отъ аггрегатнаго состоянія, необъяснимы даже при допущеніи азота пятизначнымъ.

Обычно, для отличія жирныхъ азотистыхъ эфировъ отъ нитросоединеній служитъ реакція возстановленія, при коей первые отщепляютъ амміакъ, а вторые сохраняютъ азотъ связаннымъ съ углеродомъ въ формѣ аминовъ. Однако, въ жирныхъ нитродериватахъ реакція идетъ недостаточно гладко и при возстановленіи ихъ обычно получается и амміакъ, и аминъ, хотя количественно этого послѣдняго бываетъ иногда и незначительное количество; съ другой стороны полинитросоединенія при возстановленіи не даютъ аминовъ, отщепляя гидроксиламинъ. Такимъ образомъ по крайней мѣрѣ для жирныхъ нитротѣлъ создается новая добавочная гипотеза — въ нѣкоторыхъ изъ нихъ азотъ связанъ съ углеродомъ прочно, въ другихъ же — не прочно.

Изложенныя нами возраженія противъ пятизначности азота въ нитротѣлахъ вкратцѣ таковы:

1. Неустойчивость валентности азота въ превращеніяхъ этихъ соединеній.

2. Перегруппировка O и H при образованіи гидроксамовыхъ кислотъ безъ достаточныхъ основаній.

3. Строеніе гидроксамовыхъ кислотъ и хромоизомеровъ псевдонитроловъ и солей нитроловыхъ кислотъ остается или неяснымъ, или сомнительнымъ.

Работы Коновалова уничтожили возможность допущенія разницы въ строеніи жирныхъ и ароматическихъ нитросоединеній

въ предѣлахъ теоріи ординарныхъ сродствъ, почему азотъ въ нихъ, несомнѣнно, имѣетъ одинаковую валентность. Съ другой стороны, съ любой новой точки зрѣнія во всѣхъ нитросоединеніяхъ должна имѣться группировка атомовъ, отличающая этотъ классъ соединеній. Имѣя въ виду эти два положенія, попробуемъ освѣтить вопросъ о строеніи нитросоединеній, учтя перечисленные дефекты теоріи пятизначнаго азота.

Отмѣтимъ предварительно еще, что постулатъ нашъ о стабильности значности элементовъ (см. выше) имѣетъ почти абсолютное значеніе [1]) для элементовъ всѣхъ группъ кромѣ V — исключеній изъ него въ остальныхъ группахъ сравнительно немного (если вообще они есть); что касается V группы, представителя которой мы теперь разбираемъ, и такъ называемаго трехзначнаго углерода, о которомъ мы надѣемся говорить въ слѣдующемъ сообщеніи, — то какъ разъ эти элементы требуютъ дополнительныхъ гипотезъ или во всякомъ случаѣ нерѣдко ведутъ къ спорамъ среди химиковъ. Тѣмъ не менѣе, я не хотѣлъ бы быть понятымъ такъ, будто я совершенно устраняю перемѣну значности элементовъ внѣ цикла возстановительно-окислительныхъ и пирогенетическихъ процессовъ; уже близость отщепленія галоидовъ отъ нѣкоторыхъ металловъ при нагрѣвѣ къ явленіямъ диссоціаціи указываетъ какъ будто на то, что „возстановленіе“ по существу результатъ тѣхъ же комбинацій въ структурѣ, о которыхъ мы говоримъ ниже, связанныхъ съ величиной зарядовъ полярныхъ сродствъ и, слѣдовательно, съ періодическимъ закономъ. Но вполнѣ понятно, при такихъ условіяхъ вопросъ этотъ долженъ быть разобранъ съ гораздо большей тщательностью, чѣмъ это возможно сдѣлать въ статьѣ, посвященной одному азоту. Очень вѣроятно, впрочемъ, что измѣненіе значности есть результатъ внутри-атомной тавтомеріи, на которую мы уже имѣли случай намекать, и что превращенія значностей обусловлены въ случаѣ окисленія и возстановленія зарядами активныхъ формъ окислителей и возстановителей.

Изслѣдуемъ теперь, какова должна быть валентность азота въ нитросоединеніяхъ. Если подходить къ этому безъ предубѣжденія, значность эта опредѣляется вполнѣ ясно реакціей В. Мейера:

[1]) Если широко понимать пирогенетическія реакціи. Въ этой оговоркѣ кроется уничтожающая постулатъ посылка, оставляющая за нимъ лишь роль логическихъ „лѣсовъ“ при постройкѣ зданія „теоріи“.

$$R.J + Ag\overset{III}{N}O_2 = R.\overset{III}{N}O_2 + AgJ; \quad \ldots\ldots \quad (III')$$

реакція эта іонная или, по крайней мѣрѣ, лежитъ на границѣ между „іонными“ и „неіонными“ реакціями, почему сомнѣваться въ значности элементовъ, входящихъ въ составъ ея компонентовъ, въ сущности нѣтъ основаній. Что касается нитрованія азотной кислотой, то здѣсь мы имѣемъ полную аналогію съ сульфурированіемъ сѣрной кислотой (по наиболѣе распространенному представленію), при чемъ на углеводороды можно смотрѣть, какъ на возстановители, отнимающіе своимъ водородомъ кислородъ отъ центральнаго атома кислоты:

$$R.H + HO.\overset{V}{N}O_2 = R.\overset{III}{N}O_2 + H_2O \quad \ldots\ldots \quad (I'),$$

$$R.H + HO.\overset{VI}{S}O_3H = R.\overset{IV}{S}O_3H + H_2O \quad \ldots\ldots \quad (II'),$$

Что вообще говоря окисленіе углеводородовъ за счетъ кислорода азотной и сѣрной кислотъ возможно, это доказывать не нужно, ибо въ бензольныхъ углеводородахъ полное сжиганіе ихъ (или хотя частичное сжиганіе) хромовой кислотой очень нерѣдко, а при нагрѣвѣ окисляются єю и параффины.

Если воспользоваться, поэтому, реакціями, выраженными въ ур—іяхъ I[1], II[1], III[1],—образованіе нитро- и сульфосоединеній и азотистыхъ эфировъ получаетъ общее освѣщеніе безъ допущенія какихъ-либо новыхъ гипотезъ, если только не обращать вниманія на изомерію нитротѣлъ и азотистыхъ эфировъ; только эта послѣдняя и привела изслѣдователей къ представленію о пятизначномъ азотѣ въ нитросоединеніяхъ. Наша гипотеза раздвоенныхъ средствъ даетъ намъ возможность, сохраняя за азотомъ его трехвалентность, оперировать съ его атомомъ, какъ съ шестивалентнымъ элементомъ при прежнихъ представленіяхъ. Поэтому заранѣе можно думать, что мы скорѣе будемъ имѣть избытокъ въ возможныхъ „изомерныхъ“ схемахъ, чѣмъ недостатокъ въ нихъ.

Вслѣдствіе этого, мы обязательны должны, разбирая структуру нитротѣлъ, руководствоваться генезисомъ ихъ, т. е. попутно разбирать реакціи ихъ образованія. Наше I сообщеніе гораздо менѣе считалось съ ходомъ реакцій, чѣмъ это необходимо въ органической химіи, ибо въ химіи комплексовъ генезисъ соединеній, вообще говоря, гораздо менѣе разработанъ, чѣмъ въ органической химіи. Тѣмъ не менѣе, мы сдѣлали тамъ нѣкоторыя без-

молвныя допущенія о ходѣ реакцій, которыя слѣдуетъ теперь обосновать.

Весьма естественно предположить, что при каждой реакціи обмѣннаго разложенія образуется нестойкое соединеніе, которое во времени распадается, при чемъ поводомъ къ распаду является стойкость возможныхъ новыхъ комбинацій атомовъ. Взглядъ этотъ какъ будто весьма не новъ, ибо для объясненія ускоренія процессовъ очень часто высказывалось допущеніе, что промежуточныя реакціи вмѣстѣ съ начальной и конечной протекаютъ скорѣе, чѣмъ одна прямая (Вг. Оствальдъ); съ другой стороны объясненіе многихъ процессовъ (ср. выше объясненіе Е. Вагнера насчетъ образованія нитротѣлъ въ реакціи В. Мейера) базировалось также на этомъ допущеніи; однако, высказываемое нами допущеніе гораздо болѣе общаго характера, ибо оно утверждаетъ, что промежуточныя реакціи не только возможны при всѣхъ процессахъ, но и обязательны; мы позволяемъ себѣ обобщить это положеніе даже на реакціи разложенія и присоединенія, имѣя въ виду образованіе активныхъ формъ, какъ это видно изъ схемъ α) и β):

α) 2K + Cl — Cl → 2K + Cl·····Cl → K· ·Cl (:) K· ·Cl → K.˙˙˙.Cl / K.˙˙˙.Cl → KCl / KCl

β) H—O—H → H.˙˙˙.O—H → H: + :O—H → H: + :O.˙˙˙.H → H.˙˙˙.H + O: → H_2 + O:

Высказанное въ такой формѣ допущеніе напоминаетъ до нѣкоторой степени тезисъ о ступенчатомъ ходѣ реакцій.

Образованіе активныхъ формъ (аналоговъ іоновъ, вѣрнѣе іоны—частный случай активныхъ формъ)—является поводомъ къ началу реакціи, ибо каждая активная форма способна активировать пассивныя формы другого тѣла. Такимъ образомъ, скорость всякой реакціи обусловлена степенью активности каждаго изъ входящихъ въ число ея компонентовъ соединенія, предполагаемой константой активаціи компонентовъ; пользуясь аналогіей между сущностями электролитической диссоціаціи и вводимаго нами понятія объ активаціи, мы предполагаемъ, что эти константы дѣйствительно существуютъ, что впрочемъ весьма вѣроятно, если вспомнить работы объ электропроводимости неводныхъ растворовъ и объ электролизѣ органическихъ соединеній.

Новой гипотезы въ допущеніи степени активаціи и вліянія ея на реакціи—не имѣется; активныя формы лежатъ въ основѣ нашей теоріи, и только что высказанныя положенія—лишь слѣд-

ствія допущенія активныхъ формъ (и вообще тавтомеріи). За то введеніемъ понятія объ активаціи и ея константѣ мы ограничиваемъ количество возможностей, опредѣляя направленіе преобладающей реакціи, ибо несомнѣнно, что послѣдняя идетъ при всякихъ данныхъ условіяхъ въ сторону наименьшаго сопротивленія, опредѣляемаго сродствами элементовъ, участвующихъ въ реакціи и слѣдствіемъ этого,—распредѣленіемъ связей въ реагирующихъ молекулахъ, Начало реакціи вызывается активными формами, активирующими пассивные компоненты; конецъ реакціи—образованіе болѣе или менѣе стабильныхъ формъ.

Въ этомъ разсужденіи пока для насъ практически важно знать, гдѣ именно искать наименьшее сопротивленіе для реакціи. Естественно предположить, что полусвязи, связи легко осциллирующія, двойныя связи и связи конечныхъ элементовъ цѣпей наиболѣе легко разрываются и ведутъ къ активнымъ формамъ. Осцилляція же связей можетъ быть вызвана наличностью половинныхъ, полуторныхъ и т. п. связей и присутствіемъ въ молекулѣ элементовъ съ сильными превалирующими зарядами обѣихъ полярностей. Къ деталямъ мы еще вернемся, пока же детализируемъ съ нашей точки зрѣнія процессъ В. Мейера, помня о томъ, что связь между элементами въ промежуточныхъ продуктахъ обусловлена сродствомъ ихъ другъ къ другу (точками изображены активныя средства):

1) R—C(H)(H)—J ; Ag, O, O, N → 2) → 3) → 4) ↗↘ 5) → 6) → 7) ; 5′) → 6′) → 7′)

Объяснимъ эти схемы. Во 1) мы имѣемъ пассивныя формы; во 2) активируется азотистосеребряная соль, благодаря наличности двухъ іонизирующихъ полусвязей; въ 3) активная форма $AgNO_2$ активируетъ $R . CH_2J$, при этомъ возможно образованіе и другихъ активныхъ формъ, напр.

H
R — C: J.
H .

съ 4 активными пунктами, но какъ болѣе сложныя (см. I сообщеніе), онѣ образуются въ меньшемъ количествѣ (см. ниже). Въ 4) образуется промежуточная пассивная форма, не имѣющая ничего общаго съ предполагаемымъ Е. Вагнеромъ промежуточнымъ продуктомъ; благодаря стабильности AgJ она разлагается и снова активируется, разложеніе можетъ происходить въ двухъ направленіяхъ— или разрывается полусвязь между C и J (см. 5) или между Ag и O (см. 6); въ первомъ случаѣ въ концѣ концовъ образуется пассивная форма (7): $RCH_2 \langle {}^{O}_{O} \rangle N$, во-второмъ $R - CH_2 - O - N{=}O$ . . . (7′).

Мы видимъ, что наши схемы приводятъ къ двумъ пассивнымъ формамъ, смотря по направленію распаденія промежуточнаго продукта, если исходить изъ активной формы. 3) Однако, какъ упоминалось только что, возможно образованіе активной формы съ 4 активными пунктами въ томъ случаѣ, если съ углеродомъ непосредственно связанъ водородъ; если же водородъ замѣщенъ какими-либо иными менѣе подвижными радикалами, напр., метилами, образованіе этой формы затруднено. Если исходить изъ нея, реакція выразится такъ:

1) H, R — C: J. ·Ag O → H. ·O N
2) H, R — C: J ··· Ag O; H ··· O — N
3) → H, R — C: J ··· Ag O′; H ····· O″ — N →
4) H, R — C· J ··· Ag O; H ····· O — N ↗ ↘ ↘ ↗ H, R — C· J ··· Ag. ·O; H ····· O — N
5) H, R — C O N; b; H ··· ·O; a →
6) H, R — C O′ N; H· ·O →

$$R - \overset{H}{\underset{H}{C}} \langle \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \rangle N \quad \rightarrow \quad R - \overset{H}{\underset{H}{C}} \langle \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \rangle N$$

7) 8)

Здѣсь интересна стадія 3), когда активные пункты при углеродѣ вызываютъ связь углерода съ азотомъ и кислородомъ O′ (связь съ кислородомъ O″ мало вѣроятна, благодаря образованію двухъ трицикловъ), далѣе отщепленіе AgJ въ обоихъ направленіяхъ ведетъ въ формѣ 5) къ расщепленію по линіи *a* [1]) и черезъ схему 7) къ извѣстной уже конфигураціи 8). Образованіе конфигураціи 7) вмѣсто возможной $R - CH_2 - O - N = O$ объясняется слѣдующимъ. Насыщеніе связи H связью углерода возможно при освобожденіи одной связи углерода съ азотомъ или одной изъ двухъ связей углерода съ кислородомъ O′; въ виду большаго количества шансовъ (2 противъ 1) послѣдняго разрыва, реакція и идетъ въ этомъ направленіи; но окончательное количественное рѣшеніе этого вопроса можно найти, лишь зная величины зарядовъ сродствъ.

Такимъ образомъ, если углеродъ связанъ съ водородами, нитрованіе по Мейеру ведетъ къ формѣ $R \langle \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \rangle N$ черезъ двѣ активныхъ формы и къ $R - O - N = O$ черезъ одну; наоборотъ, если водороды при углеродѣ замѣщены менѣе подвижными радикалами — реакція идетъ черезъ одну активную форму и количество шансовъ за образованіе формы $R - O - N = O$ увеличичивается. Эта послѣдняя форма — несомнѣнная форма азотистыхъ эфировъ, тѣлъ, какъ и всѣ эфиры, не іонизирующихся, что и выражается этой формулой; что касается формы $R \langle \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \rangle N$, то мы считаемъ, что она болѣе стабильная (благодаря своей симметричности) [2]), изъ всѣхъ формъ ей тавтомерныхъ и обладающихъ по-

---

[1]) О расщепленіи по линіи *b* см. ниже.

[2]) Въ связи съ наличностью полусвязей въ этой формѣ — она является по существу динамической системой. Если форма эта дѣйствительно принадлежитъ нитро-тѣламъ, то мы, повидимому, приходимъ къ переоцѣнкѣ нашихъ представленій о стабильности: стабильны не только статическія системы, но и опредѣленныя динамически-осцилляціонныя системы (аналогія твердыхъ тѣлъ съ звенящей струной или быстрымъ токомъ жидкости и газа). Теорія электролитической диссоціаціи развѣнчала „прочность сильныхъ электроли-

лусвязями въ структурѣ; по этому можно думать, что она соотвѣтствуетъ нитросоединеніямъ. Дѣйствительно, предыдущее разсужденіе оправдывается опытомъ, ибо форма азотистыхъ эфировъ въ реакціи В. Мейера образуется въ наибольшемъ количествѣ при третичныхъ галоидидахъ, наоборотъ нитросоединенія образуются изъ первичныхъ галоидидовъ главнымъ образомъ.

Мы допустили, что расщепленіе формы 5) происходитъ по линіи *a*, т. е. на мѣстѣ осциллирующей связи между кислородомъ и водородомъ, сознательно различая, такимъ образомъ, прочность полусвязей, что и вытекаетъ изъ изложенной уже нами теоріи полярныхъ сродствъ. Предполагается, что водородъ здѣсь связанъ съ углеродомъ еще довольно прочно. Вообразимъ теперь, что на промежуточную форму 5) дѣйствуетъ агентъ, который, содержа іонизированный водородъ, можетъ замѣстить своимъ водородомъ мѣсто водорода при углеродѣ; тогда мы имѣемъ слѣд. схему:

```
      O                        O                          O
   H /  \                   H /  \                     H /  \
R — C ······ N     ⇄     R — C ······ N     ⇄      R — C ······ N
H·····b      |           /            \\                :      |
:            |          H              O                H ···· O
X.     a     |           \            /
   H ········ O           \ ········· /                  X — H
                         /  \ X··H /  \
```

Иными словами, расщепленіе по *b* подъ дѣйствіемъ слабыхъ кислотъ не вызываетъ реакціи; не трудно убѣдиться, что и расщепленіе по *a* приведетъ къ тѣмъ же результатамъ.

Иное получится, если могущій расщепить связь между C и H реагентъ содержитъ іонизированный атомъ, имѣющій мало сродства къ углероду [1]). Оба расщепленія также приведутъ здѣсь къ одному результату, но совершенно иного характера:

```
     O                    O                      O                      O
  H / \                H / \                  H / \                  H / \
R — C ····· N   →   R — C. ····· N   →   R — C ····· N   →   R — C ——— N
 :          |           :        |                   |                   |
Na·         |          Na.       |          Na·     ·O                 NaO ;
 :          |           :        |           ········
HO.         |          HO        O          :  :    :
 :          |            \      /           HO ···· H
 H ········ O              H
```

товъ, сведя ее на крайнюю „непрочность“ въ опредѣленныхъ условіяхъ; наша гипотеза заставляетъ насъ переоцѣнивать эту „непрочность“ молекулы въ растворѣ или вообще въ жидкомъ состояніи: обмѣнъ іоновъ не разрушаетъ характера іонизированной системы; иными словами, въ электролитѣ система прочна динамически и замѣна одного іона другимъ не противорѣчитъ этой прочности.

[1]) Т. е., меньше, чѣмъ къ кислороду.

```
       O                    O                    O
     H/ \                 H/ \                 H/ \
R — C ······ N       R — C ······ N       R — C ······ N
    :        |:           :        |            ·       |
    H ······ O  →     ·····       |  →                |      →
    ·        ·            H :     O                    O
   HO ······ Na           : :     :                    :
                         HO·:····· Na                  Na·

              O
            H/ \
  →   R — C ———— N
                 |
                 O
                 |
                 Na.
```

Мы видимъ въ обоихъ случаяхъ образованіе стабильной, благодаря цѣлымъ сродствамъ, формы $R - \underset{H}{C} \overset{O}{\frown} N - ONa$, формы имѣющей трициклъ, почему стабильность ея, вообще говоря, не очень велика. Опытъ указываетъ, что форма эта дѣйствительно существуетъ — въ видѣ изонитросолей. Замѣтимъ, что въ случаѣ концентрированныхъ агентовъ, содержащихъ $H^{\cdot}$, происходитъ расщепленіе — отдѣленіе гидроксиламина и образованіе карбоновой кислоты, при чемъ HX, вѣроятно, вступаетъ въ реакцію въ видѣ активной формы моно- или даже бигидратной молекулы, такъ что процессъ является болѣе сложнымъ.

Мы разбирали дѣйствіе агентовъ на форму 5) потому, что она по существу является однимъ изъ возможныхъ тавтомеровъ при осцилляціи сродствъ для формы нитро:

```
                          H    O                    O
     H  ,O.                ·  / \                 H/ \
R — C<     >N  ⇄   R — C·      .N   ⇄   R — C ······ N
     H  `O'                :      |:            :       |:  ;
                           H ······ O            H ······ O
```

не трудно замѣтить, что эта же форма можетъ возникнуть и изъ азотистоэфирной формы, но съ большимъ трудомъ, такъ какъ въ разобранномъ нами случаѣ кислородъ, разрывая свою связь съ углеродомъ, прежде чѣмъ образовать цѣпь $R - CH_2 - N = O$, долженъ непремѣнно пройти близко отъ водорода и активировать его. Наоборотъ, при изгибаніи цѣпи $R - CH_2 - O - N = O$ случаевъ, когда притяженіе кислорода водородомъ перетянетъ, такъ сказать, притяженіе его азотомъ, — меньше.

Итакъ, наши разсужденія динамическаго характера привели

насъ къ тремъ болѣе или менѣе стабильнымъ формамъ и одной промежуточной.

$$R-\underset{H}{\overset{H}{C}}-O-N=O \rightleftarrows R-\underset{H}{\overset{H}{C}}\langle{}^{O}_{O}\rangle N \rightleftarrows \text{R}-\overset{H}{C}(O)\cdots N(\cdots O\cdots H) \rightleftarrows$$

Эфирная ф. (статическая[1]). Нитро-ф. (динамическая стабильная). Промежуточная ф. (динамическая лабильная).

$$\rightleftarrows R-\overset{H}{C}(O)-N-OH$$

Изонитро-ф. (статическая).

Къ доказательству, что эти формы соотвѣтствуютъ фактамъ, мы сейчасъ приступимъ. Пока же отмѣтимъ, что изонитроформа и промежуточная форма возможны лишь въ томъ случаѣ, если съ углеродомъ имѣется связаннымъ водородъ, такъ какъ другіе элементы имѣютъ меньше сродства къ кислороду. Дѣйствительно, третичныя или галоидъ-вторичныя нитросоединенія не даютъ изонитросолей.

Характерной реакціей нитросоединеній и соотвѣтствующихъ имъ азотистыхъ эфировъ считается отношеніе ихъ къ возстановленію, при чемъ предполагается, что связь азота съ углеродомъ доказывается въ мононитросоединеніяхъ возстановленіемъ ихъ до аминовъ и совершенно игнорируется дѣйствіе концентрированныхъ кислотъ, расщепляющихъ нитротѣла съ выдѣленіемъ гидроксиламина, а также и расщепленіе полинитросоединеній, проходящее съ отщепленіемъ азота.

Разберемъ реакцію возстановленія азотистыхъ эфировъ и нитротѣлъ, пользуясь высказанными уже нами положеніями, добавивъ слѣдующія детали:

a) Наибольшее сродство къ водороду обнаруживаютъ сначала кислородъ, потомъ азотъ и, наконецъ, углеродъ.

b) Наименѣе защищены отъ реакціи элементы, осциллирующіе

---

[1]) Замѣтимъ, что и „статическія“ формы являются по существу въ широкомъ смыслѣ слова вѣроятно также динамическими; по всей вѣроятности колебанія атомовъ въ нихъ имѣютъ много меньшія амплитуды (напр., хорды дугъ), чѣмъ въ динамическихъ (гдѣ атомы колеблются по замкнутымъ орбитамъ). Πάντα ρεῖ.

въ кольцахъ и связанные полусвязями, а также конечные элементы цѣпей; они наиболѣе способны къ активаціи.

c) Внутри молекулы при реакціяхъ могутъ произойти перегруппировки связей; наиболѣе возможными являются простѣйшія.

d) Разстоянія между атомами молекулы меньше, чѣмъ разстоянія между отдѣльными молекулами; поэтому образовавшіяся внутри молекулы полусвязи противоположныхъ по превалирующему заряду элементовъ имѣютъ больше шансовъ къ соединенію, чѣмъ связь между элементами двухъ молекулъ; однако, несомнѣнно, это допущеніе ограничивается сродствомъ элементовъ [1]).

Обозначая точками полусвязи въ активномъ состояніи, имѣемъ слѣд. схемы (активенъ H):

1) $$R - CH_2 - O - N = O + :H_1 \rightarrow R - CH_2 - O - \dot{N} \cdots H_1 \cdot \; (\dot{}\,\cdot H_2)$$

азотистый эф. (простѣйшая перегруппировка связей) →

$$\rightarrow R - CH_2 - O - \underset{\underset{H}{::}}{N} - OH \rightarrow R - CH_2 - O - \underset{H}{N} \diagup OH \quad :H_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow R - CH_2 - O - \underset{H}{N} \cdot \langle OH \cdots \cdot H \rangle \rightarrow R - CH_2 - O - \underset{H}{\overset{H_4}{\overset{::}{N}}} + H_2O$$

(отщепленіе стабильный H_2O, благодаря лабильности трицикла $N \langle OH \cdots H \rangle$) →

$$\rightarrow R - CH_2 - O - \underset{\ddot{H}_5}{NH_2} \rightarrow R - CH_2 - \dot{O} \cdots NH_2 \cdots \cdot H \rightarrow R - CH_2 - O: + NH_3$$

(отщепленіе стабильнаго NH_3, благодаря лабильности трицикла $O \cdots N \cdots H$) →

$$\rightarrow R - CH_2 - O: \; :H_6 \rightarrow R - CH_2 - OH.$$

спиртъ.

2) $$R - CH \langle O \cdots O \rangle N + :H_1 \rightarrow R - \underset{H}{\overset{H}{C}} \cdot \cdots O \cdots N \, | \, O \cdots \cdot H \rightarrow R - \underset{H}{\overset{H}{C}} \cdot \cdots O \cdots \cdot N \, | \, OH$$

нитросоединеніе.

---

[1]) Такъ какъ притяженіе массъ (въ данномъ случаѣ электрическихъ) обратно пропорціонально квадратамъ разстояній и прямо пропорціонально массамъ.

(благодаря лабильности пентацикла активная связь переходитъ съ водорода на азотъ) → R — C(H)(H)···O···N(—OH ··H_2) (циклъ замыкается, благодаря близости разстоянія C и N) →

→ R — C(H)(H)···O···N ·H OH → R — C(H)(H)···O···N ::H_3 + H_2O → R — C(H)(H)···O(:H·$_4$)···NH →

→ R — C(H)(H)·····NH(O···H·)

(водородъ присоединяется на кислородъ благодаря сродству) →

→ R — C(H)(H) —— NH(O··H·, H:$_5$) → R — C(H)(H) — NH(··H:$_6$) + H_2O → R — C(H)(H) — NH_2.

аминъ.

3) R — C(H)···O···N ⋮ H·······O + H: (промежуточная ф.) → R — C(H)···O···N ⋮ H· O·· H· → R — C(H)···O···N· (H., OH) →

→ R — C(H)(H)···O···N(—OH)(Ḧ) → R — C(H)(H) — N(OH)(OH) + 4H: → R — CH_2 — NH_2 + $2H_2O$.

аминъ.

Такимъ образомъ, нитроформа и ея тавтомеръ даютъ амины при возстановленіи, а азотистые эфиры—спиртъ. Противъ нашихъ схемъ могутъ возразить, что допущеніе стабильности CNO трицикла на ряду съ лабильностью NOH и COH произвольно; соглашаясь съ этимъ, мы примемъ это положеніе дополнительной гипотезой, находящей, однако, себѣ оправданіе въ большомъ сродствѣ кислорода къ водороду, благодаря чему циклы NOH и COH разрываются, образуя гидроксилъ. Во всякомъ случаѣ мы видимъ, что нитроформа особенно легко переходитъ въ аминъ въ своей тавтомерной формѣ, обусловленной присутствіемъ водорода при углеродѣ; наоборотъ, отсутствіе такой формы уменьшаетъ число шансовъ на образованіе амина. Это такъ и есть на самомъ дѣлѣ, ибо даже умень-

шеніе количества водорода при углеродѣ ведетъ къ реакціи отщепленія азота: вспомнимъ, что уже динитроэтанъ при дѣйствіи $SnCl_2 + HCl$ даетъ гидроксиламинъ вмѣсто амина, да и вообще жирные нитросоединенія возстанавливаются до аминовъ недостаточно чисто.

Такимъ образомъ, приложеніе нашей теоріи къ нитросоединеніямъ объясняетъ качественно уже теперь (количественное объясненіе возможно будетъ по изученіи величинъ зарядовъ сродствъ) двойственность характера нитросоединеній въ различныхъ условіяхъ и такіе факты о нихъ, какъ отщепленіе азота въ нихъ при дѣйствіи конц. кислотъ. Мы видимъ, что наша гипотеза сама приводитъ насъ къ изученію динамической структуры молекулы; динамическое состояніе послѣдней уже апріорно представляетъ гораздо больше вѣроятности, чѣмъ статическое — лишь частность динамическаго. Поэтому, хотя бы наши объясненія процессовъ оказались въ деталяхъ со временемъ неудовлетворительными, тѣмъ не менѣе они должны представить интересъ хотя бы методологическій.

Переходимъ къ дальнѣйшимъ явленіямъ въ случаѣ нитропроизводныхъ.

Изонитросоединенія даютъ при дѣйствіи хлористаго бензоила гидроксамовую кислоту. Защитники пятизначнаго азота въ нитросоединеніяхъ даютъ такую схему для объясненія процесса (Голлеманъ):

$$R_1 - C = \underset{\underset{O}{\|}}{N} - O - Na + Cl - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - R_2 \rightarrow R_1 - \overset{H}{C} = \underset{\underset{O}{\|}}{N} - O - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - R_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow R_1 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - \underset{\underset{O}{\|}}{\overset{H}{N}} - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - R_2.$$

Почему происходитъ такая странная перегруппировка—теорія пятизначнаго азота не объясняетъ. Мы представляемъ этотъ процессъ такъ:

$$R_1 - \underset{\underset{H}{|}}{C}\overset{O}{\diagup\!\!\!-\!\!\!\diagdown}\underset{\underset{O \cdots Na}{|}}{N} \quad \underset{\underset{Cl}{|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{C}} - R_2 \rightarrow R_1 - \underset{\underset{H \cdots\cdots}{\vdots}}{C}\overset{O}{\diagup\!\!\!\cdots\!\!\!\diagdown}\underset{\underset{O \cdots Na \cdots Cl}{|}}{N} \cdots\cdots \overset{\overset{O}{\|}}{C} - R \rightarrow$$

$$\rightarrow R_1 - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - \underset{\underset{HO}{|}}{N} - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - R_2 + NaCl.$$

Никакихъ натяжекъ въ перегруппировкахъ атомовъ здѣсь не имѣется и отщепленіе NaCl происходитъ вполнѣ естественно. Формула гидроксамовой кислоты — защищавшаяся прежними изслѣдователями, при чемъ генезисъ ея вполнѣ объясняется.

До сихъ поръ мы разбирали главнымъ образомъ первичныя нитросоединенія. Отличія ихъ отъ вторичныхъ и третичныхъ основываются на реакціи съ азотистой кислотой и галоидами; кромѣ того третичныя соединенія не растворимы въ щелочахъ съ образованіемъ солей. Согласно всему вышесказанному различіе структуръ этихъ классовъ нитродериватовъ таково:

```
    H2                   H  /O\                  /O\
R — C·········O     R — C·········N      R — C————————N
    :         |:  ⇄     :         |:  ⇄      H        |      (первичныя соед.)
    :         |:        :         |:                  |
    O—————————N         H·········O                   OH

R1\ H                R1\  /O\             R1\  /O\
   >C·········O         >C·········N         >C————————N
R2/ :         |:  ⇄  R2/ :         |:  ⇄  R2/         |      (вторичныя соед.)
    :         |:         :         |:                 |
    O—————————N          H·········O                  OH

R1\
R2—>C·········O
R2/ :         |:     (третичныя соед.).
    :         |:
    O—————————N
```

Согласно возможностямъ таутомеріи первые два класса нитро-соединеній даютъ изо-соли общей формулы $R_2 — C — N — OMe$ (с мостиком O между C и N). Что касается третичныхъ нитросоединеній, то они съ щелочами даютъ соли нитрокислотъ [1]) согласно сокращенной схемѣ:

```
(R)3 ≡ C·········O      (R)3 ≡ C ·········O      (R)3 ≡ C — O — N —— OH
       :         |:  →         ·         |   →                 |
       :         |:                      |                     |
       O—————————N             O—————————N                     ONa
                               :         :          Соль нитрокислоты.
       ·         ·             :         :
       Na······ OH             Na ······OH
```

Очевидно разрывъ полусвязи между C и O — результатъ омыливающаго дѣйствія ѣдкаго натра. Нетрудно замѣтить, что эта послѣдняя форма нитрокислоты способна къ таутомеріи:

---

[1]) Лобри де Брійнъ; Ганчъ и Киссель; См. Г. Мейеръ. Konst.-Erm. d. org. Verb.

$$(R)_3 \equiv C - O \quad Na \qquad \rightleftarrows \qquad (R)_3 \equiv C \cdots O \cdots Na$$
$$HO - N - O \qquad\qquad HO \cdots N \overline{\cdots} O,$$

результатомъ чего, по аналогіи съ тавтомерами нитроформы, возможно возстановленіе солей нитрокислотъ до аминовъ.

Реакція первичныхъ и вторичныхъ нитросоединеній съ галоидами въ щелочномъ растворѣ легко объясняется тавтомерной формой изо:

$$(R)_2 = C\langle O \rangle N - O - H \;\; Br\cdot \; Br\cdot \rightarrow (R)_2 = C\langle O \rangle N - \cdot O \;\; \dot{B}r \;\; Br \cdots H \rightarrow$$

$$\rightarrow (R)_2 = C\langle O \rangle N \;\; \dot{B}r. \;\; .O \rightarrow (R)_2 = C\langle O, O \rangle N - Br$$

Бромнитросоединеніе.

Формула бромнитросоединенія, производимаго отъ вторичной формы, имѣетъ характеръ третичнаго нитросоединенія и не даетъ солей. Наоборотъ, бромнитродериваты, произведенные отъ первичной формы, являются сильными кислотами, что и объясняется слѣдующими тавтомерными схемами ихъ:

$$\underset{\alpha}{O\langle N{=}O,\; C(R)(Br)\cdots H} \rightleftarrows \underset{\beta}{O\langle N{=}O,\; C(R)(Br)\cdots H} \rightleftarrows \underset{\gamma}{O{=}N{=}O,\; C(R)(Br)-H}$$

здѣсь форма α имѣетъ типичный іонизирующійся водородъ между двумя типичными металлоидами, являясь примѣромъ соединенія съ „іоногенными" связями.

Реакція нитросоединеній съ азотистой кислотой ведется, исходя изъ щелочного раствора соединенія, дѣйствіемъ свободной кислоты въ моментъ образованія, почему, можно думать, реакція обязана своимъ осуществленіемъ изонитроформѣ. Поэтому, между прочимъ, третичныя нитросоединенія не даютъ этой реакціи.

Такимъ образомъ, первичныя нитросоединенія реагируютъ по слѣдующей схемѣ:

```
        O                      O                          O
       / \                    / \                        / \
R — C ——— N        R — C ········· N          R — C ········· N
    |       |   →        :           :    →                 :
    H     O — H          H           O ······ H             O ······ H    →
                         :           |        :             :        :
   O ·· N ·· O          HO ········· N ====== O    H₂O     ·N ——————— O
   :        /
   H
```

```
                 O
                / \
         R — C ········ N
             :          :
   →         N ———————— O
             |:         :
             O ········ H
```

промежуточная ф.

Отъ этой промежуточной формы производимы тавтомеры:

```
                               O                            O
                              / \                          / \
                       R — C ——— N               R — C ——————— N
                          /|       :        ⇄         |         |
         O            O ·· N ······ O                 N         O      эритро-ф.
        / \              β          |                 ||   α    |
 R — C ········ N    ↗              H                 O         H
     :          :    ↙
     N ———————— O    ↘         O
     |:         :             / \
     O ········ H      R — C ——— N
                           |      |       лейко-ф.
                           N ———— O
                           |   γ
                           OH
```

Мнѣ кажется, что форма α соотвѣтствуетъ эритросолямъ нитроловыхъ кислотъ, а форма γ лейкоформѣ, потому, что α форма стоитъ ближе къ β формѣ, чѣмъ форма γ. Между тѣмъ, при расщепленіи щелочами эритросоли даютъ карбоновыя кислоты, а лейкосоли-алдегиды [1]); образованіе же карбоновыхъ кислотъ отъ формы β, имѣющей два кислорода у углерода, должно идти легче, чѣмъ отъ формы γ, которая должна дать при расщепленіи алдегидъ. Такимъ образомъ, тавтомерія нитроловыхъ кислотъ могла бы быть объяснена въ связи съ продуктами распада. Однако, здѣсь много еще темнаго, почему я не настаиваю на своемъ объясненіи.

---

[1]) Бейльштейнъ. Handb. d. org. Ch.

Вторичные нитротѣла даютъ съ азотистой кислотой псевдонитролы согласно слѣдующей схемѣ:

→ → → →

α

H_2O

β

псевдонитроловыя формы.

Двѣ послѣднія тавтомерныя формы могутъ объяснить измѣненіе цвѣта при переходѣ псевдонитроловъ изъ твердаго (β) въ жидкое (α) состояніе. Это указываетъ на то, что и вообще многія промежуточныя тавтомерныя формы могутъ соотвѣтствовать именно жидкому аггрегатному состоянію.

Переходимъ теперь къ полинитросоединеніямъ и разберемъ ихъ возможное строеніе на примѣрѣ нитрометановъ. Очевидно, формы мононитрометана, согласно вышеизложенному, таковы:

⇄ ⇄ ⇄

Нитроформы **Изонитроформы.**

Динитрометану соотвѣтствуютъ слѣдующія формы (главныя):

⇄ ⇄

Нитроформъ можетъ быть выраженъ схемами:

⇄ ⇄

и, наконецъ, тетранитрометанъ имѣетъ лишь одну форму.

N
O O
O O
N C N
O O
O O
N

Тетранитрометанъ.

Группа <O O>N присутствуетъ во всѣхъ этихъ соединеніяхъ несомѣнно, если только кое-гдѣ не изомеризуется въ —O—N=O, т. е. въ эфирную группу.

Нитроформъ и тетранитрометанъ довольно легко показываютъ реакціи присоединенія на двойную связь (И. И. Остромысленскій и др.). Въ обоихъ ихъ — особенно въ послѣднемъ — имѣется четное количество свободныхъ группъ <O O>N, не могущихъ дать съ водородомъ при C тавтомерныхъ конфигурацій за отсутствіемъ этого водорода. Поэтому нужно думать, что именно эти группы, стремящіяся къ образованію новыхъ формъ, обусловливаютъ реакціи присоединенія. Вспоминая образованія нитритокомплексовъ (см. сообщеніе I) и то, что по Л. А. Чугаеву парные углероды даютъ пентациклы при образованіи комплексовъ, мы можемъ думать, что при образованіи нитрометанатовъ имѣетъ мѣсто группировка такая:

N
O O
=C + C=(R)$_2$ ‖ C=(R)$_2$ → =C
O O
N

N——O
O……C=(R)$_2$
=C
O……C=(R)$_2$
N——O

нитрометанъ

Въ ней имѣется пентациклъ, 2 трицикла, свойственные нитросоединеніямъ, и 2 тетрацикла, соотвѣтствующіе азотистой кислотѣ, въ коей водородъ замѣненъ радикаломъ.

Переходимъ къ ароматическимъ нитросоединеніямъ, въ коихъ нитрогруппа находится въ ядрѣ, замѣтивъ предварительно, что направленіе тавтомеризаціи во всѣхъ предыдущихъ случаяхъ сильно зависитъ отъ радикаловъ R, съ коими мы оперировали; особенно рѣзко тавтомеры являются изомерами, если радикалы эти — ароматическіе.

Представителемъ нитроароматическихъ соединеній является нитробензолъ. Какъ третичное соединеніе онъ долженъ былъ бы существовать лишь въ одной формѣ, соотвѣтствующей схемѣ α.

O

N

O

α

Однако, наличность въ бензольномъ ядрѣ легко перегруппировывающихся полуторныхъ связей заставляетъ насъ думать, что здѣсь возможны осцилляціи, связывающія нитрогруппу съ водородомъ другихъ атомовъ кольца; эта идея для феноловъ была уже использована А. Е. Порай-Кошицемъ [1]), съ тою разницей, что, по мнѣнію его, кислородъ при такой осцилляціи связывается съ углеродомъ ядра; не отрицая принципіально возможности нѣкотораго количества такихъ формъ въ осциллирующей системѣ, мы, согласно высказанному уже нами положенію въ сообщеніи I, должны, однако, думать, что главнѣйшія осцилляціи связываютъ наиболѣе разнящіеся по превалирующимъ зарядамъ элементы,— въ данномъ случаѣ — кислородъ съ водородомъ; съ этой точки зрѣнія мы пытались уже объяснить правило Кернера и, повидимому, не безъ успѣха; поэтому продолжаемъ приложеніе нашей точки зрѣнія и къ настоящему случаю.

Принципіально осцилляціи возможны къ любому изъ водородовъ согласно слѣдующимъ схемамъ:

---

[1]) Изв. СПБ. Техн. Института, XX. О связи между окраской и строеніемъ орг. соединеній.

o —

м —

n —

Всѣ 3 осцилляціи построены въ предположеніи гексацикловъ; въ то время, какъ осцилляціи *o-* и *n-* являются здѣсь очень простыми, *м*-осцилляція представляется менѣе простой, но за то содержитъ тотъ самый циклъ CON, который является характернымъ для жирныхъ нитросоединеній; въ то же время правило Кернера указываетъ намъ, что осцилляція въ *м*-положенія въ случаѣ нитросоединеній несомнѣнно имѣетъ мѣсто, если правило Кернера объяснять съ точки зрѣнія осцилляцій. Такимъ образомъ, нужно думать, что благодаря притяженію между C и N осцилляція *м*-должна имѣть больше шансовъ на осуществленіе, чѣмъ осцилляціи *o-* и *n*. Разъ мы допустимъ, что осцилляція *м*-характерна для нитроароматическихъ соединеній въ нашей формѣ, мы легко объяснимъ и гладкое возстановленіе нитроароматическихъ соединеній до аминовъ. Изъ этого же слѣдуетъ и другой выводъ: при образованіи активныхъ формъ предпочтительнѣе образуются не схемы, ведущія къ простымъ осцилляціямъ *o-* и *n-*, а формы, заключающія въ себѣ циклы CON. Такимъ образомъ, мы получаемъ слѣдующія активныя формы:

орто-осцилляціи

пара-осцилляціи.

кромѣ указанной выше пассивной формы мета.

Замѣтимъ, что осцилляція съ образованіемъ группы $=\overset{O}{\overbrace{C - N}} - OH$, столь характерной для псевдокислотъ (см. выше), привела бы къ образованію четверичнаго углерода въ кольцѣ съ двумя двойными связями; между тѣмъ органическая химія считаетъ группировку $>c=c=c<$ очень лабильной. Отсюда выводъ, что ароматическія нитротѣла не должны имѣть псевдокислотныхъ изомеровъ, если нитрогруппа находится въ ядрѣ (или эти изомеры очень лабильны).

Своеобразной группировкой въ осцилляціи *м*-съ гексацикломъ объясняется отсутствіе реакціи ароматическихъ нитротѣлъ съ HNO_2. Галоидированіе нитротѣлъ устраняетъ (или ослабляетъ) осцилляцію NO_2 группы съ водородомъ, почему ароматическія галоидонитросоединенія являются еще болѣе близкими къ третичнымъ нитрожирнымъ соединеніямъ, чѣмъ сами нитроциклы. Присутствіе гидроксила въ ядрѣ превращаетъ нитроциклы въ болѣе или менѣе сильныя кислоты, особенно при осцилляціи въ *о*-положеніе, благодаря ясно выраженной способности H между кислородами къ диссоціаціи; въ видѣ примѣра приводится форма пикриновой кислоты.

Разобранныя выше активныя осцилляціи съ циклами CON даютъ намъ нѣкоторое основаніе для переработки теоріи продуктовъ возстановленія нитроцикловъ, продуктовъ столь важныхъ въ химіи красокъ. Этотъ пересмотръ необходимъ, такъ какъ въ этихъ процессахъ возстановленія мы встрѣчаемся съ перегруппировкой столь же неожиданной, сколько и необъяснимой съ точки зрѣнія классической теоріи валентности — мы имѣемъ въ виду бензидинную, и ея частность — семидинную, перегруппировки.

Для объясненія ихъ мы вводимъ постулатъ: перегруппировки съ обращеніемъ цикловъ обусловлены предсуществующей въ исходныхъ соединеніяхъ динамической полусвязью между углеродами. Нѣкоторымъ основаніемъ для такого взгляда служитъ по-

явленіе удвоенія цикловъ уже въ первомъ продуктѣ возстановленія нитроцикловъ — въ азоксисоединеніяхъ; кромѣ того всѣ продукты возстановленія нитроцикловъ, несмотря на удвоенныя ядра и такую слабую связь между ними, какъ, напр., — N = N — въ азосоединеніяхъ, прочнѣе діазоніевъ, содержащихъ лишь одно ядро; наконецъ, всѣ эти двуядерныя тѣла способны къ перегруппировкамъ „съ вращеніемъ ядеръ“.

Имѣя въ виду эти факты, мы легко произведемъ двуядерные продукты возстановленія нитроцикловъ отъ упомянутыхъ уже активныхъ формъ съ свободными двумя полусвязями, съ простѣйшей осцилляціей въ *o*-положеніе и съ свободной связью въ *n*-положеніи.

Продукты возстановленія нитроцикловъ.

Можно думать, имѣя въ виду только что сказанное, что въ условіяхъ опыта возстановленія нитроцикловъ до азоксисоединеній происходитъ сначала возстановленіе одной молекулы нитро- до анилина; далѣе активная форма нитроцикла соединяется съ анилиномъ съ отщепленіемъ воды:

α

β

γ

Три послѣднія формы α, β, γ — тавтомерныя другъ другу формы азоксибензола. При дальнѣйшемъ возстановленіи получаются общеизвѣстные продукты, коимъ слѣдуетъ придать слѣдующія схемы:

азобензолъ

гидразобензолъ

анилинъ.

По поводу этихъ непривычныхъ частью схемъ слѣдуетъ указать, что онѣ объясняютъ между прочимъ связь азосоединеній съ феназиномъ, установленную Клаусомъ. Расщепленіе при образованіи анилина идетъ видимо въ мѣстахъ полусвязей, отмѣченныхъ пунктирной косой линіей. Формулы наши объясняютъ слабую связь между азотами и ничтожную основность этихъ двуядерныхъ соединеній; присоединеніе кислоты на водородъ при азотѣ сопровождается глубокими измѣненіями въ ядрѣ, почему солеобразо-

ваніе затруднено. Замѣтимъ, что обычныя формы входятъ въ наши схемы, какъ частный тавтомерный случай. — Но самое главное — наши схемы легко объясняютъ перегруппировки; мы приводимъ здѣсь лишь одну, — именно бензидинную:

гидразобензолъ — *o*-амидодифениламинъ (семидинная перегр.) — *n*-бензидинъ (бензидинная перегр.).

Такъ называемый діазоамидобензолъ, который, быть можетъ, по аналогіи съ азоксибензоломъ слѣдовало бы называть азамидобензоломъ, возможно было бы представить въ видѣ двухъ формъ, изъ коихъ α — прямой продуктъ замѣщенія въ азоксибензолѣ кислорода группой NH, а форма β — болѣе устойчивая — является производной азотистоводородной кислоты (ср. также ниже: діазоніи).

α (ді)Азамидобензолъ β

Кислотный характеръ этого соединенія — образованіе серебряной соли — легко объяснимо формулой β, содержащей въ себѣ кислотный водородъ между двумя азотами. Между тѣмъ α — форма наравнѣ съ схемами азоксисоединеній объясняетъ перегруппировки этихъ соединеній въ амидо- и окси-азосоединенія, какъ паратакъ и орто-рядовъ, если исходить изъ соотвѣтственныхъ активныхъ формъ, указанныхъ при нитробензолѣ.

Діазосоединенія.

Если приложеніе нашихъ взглядовъ къ продуктамъ возстановленія нитроцикловъ полезно пока лишь постольку, поскольку оно объясняетъ перегруппировки и нѣкоторые отдѣльные факты, то строеніе діазоніевъ, благодаря допущенію въ нихъ безъ доста-

точнаго основаия пятизначнаго азота, нуждается въ коренной переработкѣ съ точки зрѣнія теоріи полярныхъ сродствъ. Съ другой стороны строеніе синъ- и анти-солей, связанное съ современнымъ взглядомъ на эти соединенія, какъ мы уже указывали, внушаетъ серьезныя сомнѣнія съ точки зрѣнія статики молекулы.

Если вмѣстѣ съ Кекуле допуститъ азотъ діазоніевъ трехзначнымъ, то іонизація ихъ въ схемѣ R — N = N — X является довольно трудно объяснимой; поэтому взглядъ Кекуле необходимо нѣсколько детализировать, исходя изъ нашихъ общихъ положеній. — Удобнѣе предварительно разобрать строеніе ароматическихъ діазосоединеній.

Въ нихъ мы встрѣчаемся съ фактомъ: несмотря на склонность азота къ образованію аминовъ, группировка — N = N — Cl не переходитъ ни въ коемъ случаѣ въ группировку — N = N — H, но, наоборотъ, склонна къ переходу въ — N = N — OH. Иными словами Cl связаны съ азотомъ не такъ, какъ онъ связывается напр. въ CCl_4 или NCl_3. Съ другой стороны группировка — N = N — Cl связана съ электроположительными углеводородными радикалами.

Такимъ образомъ соединеніе R — N = N — Cl состоитъ изъ 3 атомовъ металлоидовъ, связанныхъ съ радикаломъ металлическаго характера. Далѣе: діазоніи (гидразы) въ свободномъ состояніи взрываютъ. Трибромфенилдіазоній при дѣйствіи амміака даетъ діазобензолимидъ, разсматриваемый обычно, какъ фенилдериватъ азотистоводородной кислоты, также легко взрывающейся. Всѣ эти обстоятельства, какъ будто, указываютъ на нѣкоторую близость азотистоводородной кислоты къ діазосоединеніямъ.

Такъ какъ этой кислоты, въ виду ея способности давать соли, мы даемъ формулу

$$N\langle\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\rangle H\ ,$$

то діазобензолимидъ слѣдуетъ разсматривать, какъ ея эфиръ, подобно тому, какъ хлорбензолъ является эфиромъ хлористоводородной кислоты, при чемъ вполнѣ возможна тавтомеризація этого эфира въ обычно употребляемую форму:

$$N\langle\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\rangle R \rightleftarrows N\langle\begin{matrix}N - R\\ \vdots\\ N\end{matrix}$$

Что касается діазоніевъ, то при допущеніи, что они производятся отъ азотистоводородной кислоты, структуру ихъ слѣдовало бы выразить слѣд. исходной формулой:

$$X \langle N \equiv N \rangle R \rightleftarrows X - N = N - R;$$

α β

здѣсь X - группа, замѣняющая азотъ въ азотистоводородной кислотѣ и при этомъ іонизирующаяся, R — группа замѣняющая водородъ, но не склонная къ іонизаціи; но мы видимъ, что, если не обращать вниманія на свойства радикала R, іонизація X возможна лишь при условіи іонизаціи R. Такимъ образомъ, мы приходимъ къ заключенію, что если форма α для діазоніевъ и возможна въ качествѣ исходной, то іонизацію X-группы возможно объяснить, лишь исходя изъ формы β при особыхъ свойствахъ связей радикала R. Какъ мы знаемъ уже, особенной подвижностью связей обладаютъ ароматическіе радикалы. Разсмотримъ же таутомерію діазосоединеній съ ароматическимъ радикаломъ.

По общему правилу, указываемому правиломъ Кернера въ нашей трактовкѣ, для $C_6H_5N_2Cl$ мы должны принять *о*- или *п*-осцилляціи, какъ наиболѣе частыя. Такимъ образомъ таутомерія хлористаго діазобензола выразится схемами:

о-осцилляція ⇆ $C_6H_5-N=N-Cl$ ⇄ *п*-осцилляція

Обѣ эти осцилляціи очевидно приводятъ къ *о*- и *п*-замѣщеннымъ, что и наблюдается въ дѣйствительности. Замѣтимъ, что хлоръ находится здѣсь соединеннымъ съ водородомъ и съ азотомъ; мы видѣли, какъ въ азотистоводородной кислотѣ связь съ двумя азотами ведетъ къ іонизаціи, съ другой стороны мы допустили іонизацію хлора въ соединеніяхъ типа

$$R_2 = N \langle {CH_3 \atop CH_3} \rangle Cl$$

(см. сообщеніе I). Такимъ образомъ мы можемъ допустить и въ данномъ случаѣ, что полусвязь азота съ хлоромъ, въ случаѣ, если

этотъ азотъ удвоенъ и соединенъ не іоницирующейся связью съ углеводороднымъ радикаломъ, принадлежитъ къ числу іоногенныхъ. Съ точки зрѣнія полярныхъ сродствъ это выразится такъ

Полусвязь между N и Cl въ общемъ очень слаба и легко порывается при дѣйствіи воды; наблюдается же эта полусвязь лишь въ случаѣ діазосоединеній; въ другихъ случахъ полусвязь азота съ хлоромъ заключается въ связи электроотрицательнаго заряда хлора съ электроположительнымъ зарядомъ азота.

Не входя въ болѣе подробный разборъ причинъ такого явленія (ибо несомнѣнно, оно можетъ стоять вполнѣ яснымъ лишь по выясненіи величинъ зарядовъ), мы можемъ объяснить реакціи превращеній діазоніевъ крайне просто:

(реакція Зандмейера)

Въ изображеніи этихъ процессовъ интересны: схема реакціи Зандмейера, дающая представленіе объ общемъ ходѣ каталитическихъ процессовъ, и схема реакціи перехода діазосоединеній въ углеводороды, сопровождающаяся появленіемъ промежуточнаго октоцикла, аналогично случаю образованія соли Магнуса (см. сообщеніе I). Переходъ къ азосоединеніямъ при реакціи Зандмейера въ присутствіи кислорода воздуха изобразится такъ:

$$\rightarrow \ldots + 2CuCl_2 \rightarrow \ldots$$

Представляетъ также интересъ и процессъ діазотированія циклическихъ аминовъ:

$$\rightarrow R - \overset{H}{N} - \overset{OH}{N} - Cl \rightarrow R - N \overset{H \cdots OH}{\cdots} N - Cl \rightarrow R - N = N - Cl + H_2O.$$

Мы не будемъ разбирать остальныхъ превращеній діазоніевъ; методъ построенія схемъ ихъ вполнѣ ясенъ, что же касается точнаго опредѣленія направленія реакціи, то оно требуетъ количественныхъ датъ, которыя дать теорія пока не въ состояніи.

До сихъ поръ мы разбирали тавтомерію діазосоединеній, имѣющую своей причиной связи радикала. Однако, сама группа — N = N — имѣетъ двойную связь, которая должна также вести къ тавтомернымъ превращеніямъ въ нѣкоторыхъ условіяхъ,

Ганчъ различаетъ арилдіазоніи отъ синъ- и анти-діазосоединеній; въ сущности такое раздѣленіе есть слѣдствіе его теоріи. Фактически такъ называемыя соли синдіазосоединеній — прямые производные діазоніевъ, ибо при дѣйствіи кислотъ соли синдіазосоединеній переходятъ въ соли діазоніевъ моментально, въ противоположность антидіазосолямъ, для которыхъ этотъ процессъ проходитъ медленно.

Солямъ синдіазосоединеній (sc. діазоніямъ) мы приписываемъ извѣстныя уже намъ тавтомерныя группировки α; если же X = = гидроксилу, то α':

N X N ⇄ N N X H ↘ R — N = N — Cl

α

N N OH H → R — N = N — OH.

α'

Если имѣть въ виду вышесказанное о тавтомеріи внѣ связи съ радикаломъ, нужно ждать превращеній по слѣд. схемамъ:

R — N = N — OH → R — N(H)(O)N → R — N(O)N(H) →

→ R — N(O)(H)N → R — N(O)NH

α ?

Послѣднія 4 схемы, мнѣ кажется, какъ разъ и представляютъ тавтомерныя формы такъ называемыхъ антидіазосоединеній. Дѣйствительно — форма α — указываетъ въ нихъ на подвижность водорода, связаннаго такъ же, какъ онъ связанъ въ азотистоводородной кислотѣ, схема же β — указываетъ на сравнительную стабильность этихъ соединеній. Схема α легко объясняетъ превращенія анти-солей:

R — N(O)(H)N ⟶ R — N(·O)(H·)N ⟶ R — N(H) — N = O

нитрозаминъ

R — N(:O:)(O)(H)N ⟶ R — N(O)(H)N ⟶ R -- N(OH) — N = O

фенилнитраминъ (?)

Это послѣднее превращеніе можетъ служить въ пользу нашихъ схемъ еще потому, что наша формула фенилнитрамина (?) легко объясняетъ типичность водорода и замѣщаемость его металлами (аналогично азотистоводородной кислотѣ), между тѣмъ обычная формула R — N(H) — NO_2 помимо того, что содержитъ пятизначный азотъ — не объясняетъ солей этого „амина". Согласно нашей схемѣ фенилнитраминъ во всякомъ случаѣ не является аминомъ, что согласуется съ фактами.

Имѣя все это въ виду, мы полагаемъ, что такъ называемыя антидіазосоединенія вопреки Ганчу проще назвать изодіазосоединеніями; стабильныя же формы діазоніевой группы будутъ:

— N = N — OH   — N(O)NH

діазо-   антидіазо-,

при чемъ слѣдуетъ имѣть въ виду что обѣ онѣ легко тавтомеризуются; для кислотныхъ же солей можетъ быть лишь одна стабильная группировка — діазо:

— N = N — Cl .

Чтобы дополнить нашъ краткій очеркъ реконструкцій діазосоединеній, необходимо коснуться еще діазопарафиновъ. Теоретически, согласно вышесказанному, соль (!), напр., діазометана должна выражаться схемами:

$$H_3C \begin{smallmatrix} N \\ \| \\ N \end{smallmatrix} Cl \longrightarrow H_2C \cdots N \equiv N \cdots Cl \cdots H \longrightarrow H_2C \cdots Cl \cdots H \; (N \equiv N) \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{H}{H_2C} \overset{N_2}{\text{——}} Cl$$

хлорметилъ

Появленіе активныхъ связей при осцилляціи связей исходной лабильной формы указываетъ, что вообще это соединеніе не можетъ существовать, и, дѣйствительно, въ кисломъ растворѣ діазометанъ превращается въ хлорметилъ (эта реакція объясняется обычно далеко не такъ наглядно, какъ позволяетъ сдѣлать наша схема). Въ отсутствіи (при нейтрализаціи) кислоты реакція образованія діазометана идетъ вѣроятно по слѣд. схемѣ:

$$H - \underset{H}{\overset{H}{C}} - \underset{Cl}{\overset{Cl}{N}} + \underset{H}{\overset{H}{N}} - OH \longrightarrow H - \underset{H}{\overset{H}{C}} - \underset{Cl}{\overset{Cl}{N}} \text{——} \underset{H}{\overset{H}{N}} - OH \longrightarrow$$

метилдихлораминъ; гидроксиламинъ

$$\longrightarrow H - \underset{H}{\overset{H}{C}} - N = N - OH \longrightarrow + 2HCl$$

$$\longrightarrow H - \overset{H}{C}. - N = N. \; (H \cdots\cdots OH) \longrightarrow H_2C \begin{smallmatrix} N \\ \| \\ N \end{smallmatrix} + H_2O$$

діазометанъ.

Такимъ образомъ наши построенія позволили намъ объяснить факты о діазосоединеніяхъ безъ допущенія пятизначнаго азота и син-анти-стереоизомеріи: мы разсматривали эти соединенія, какъ производныя азотистоводородной кислоты, въ коей одинъ азотъ и водородъ замѣщены различными группами. Интереснымъ является выводъ, что въ изодіазосоединеніяхъ имѣется трициклъ NON, напоминающій собою трициклъ CON въ изонитросоединеніяхъ, возникающій въ тѣхъ же условіяхъ — подъ вліяніемъ щелочей.

Оксимы.

Явленія, наблюдаемыя въ случаѣ діазосоединеній, повторяются до нѣкоторой степени въ оксимахъ, почему естественно конструи-

ровать эти послѣднія аналогично діазосоединеніямъ. Исходной лабильной формой для нихъ мы можемъ считать

$$R\langle \begin{smallmatrix} H \\ C \\ \| \\ N \end{smallmatrix} \rangle OH\ ,$$

аналогично

$$R\langle \begin{smallmatrix} N \\ \| \\ N \end{smallmatrix} \rangle OH\ ;$$

стабильными же являются формы:

$$= C = N - OH \qquad\qquad = C \overset{O}{\frown} N - H$$

„оксимъ“ (α) „изоксимъ“ (β)

Въ присутствіи кислотъ образуется вторая форма, дающая соли типа

$$(R)_2 = C \overset{O}{\frown} N \langle \begin{smallmatrix} H \\ \\ H \end{smallmatrix} \rangle X\ ,$$

въ присутствіи щелочей — первая форма съ солями $(R)_2 = C = {} = N - OMe$. Однако, эти формы, соотвѣтствуя изомерамъ діазо- и нитросоединеній, не соотвѣтствуютъ синъ и анти-оксимамъ; очень возможно, что эти изомеры мало устойчивы, подобно метилалдоксиму съ темп. пл. 12°.

Изомерія синъ- и анти обнаруживается ясно лишь въ присутствіи ароматическихъ радикаловъ. Ароматическіе алдоксимы въ этомъ отношеніи являются аналогами діазосоединеній; что касается кетоксимовъ, то эта аналогія лишь частична. Для выясненія этихъ явленій строимъ изоформу (образующуюся въ присутствіи кислотъ) жирнаго и ароматическаго алдоксимовъ въ тавтомерныхъ модификаціяхъ:

$$\begin{array}{ccc} H_2C - \overset{H}{C} & & H_2{=}C - \overset{H}{C} \\ | \quad\ \ |\diagdown & \rightleftarrows & \vdots \ \diagdown\ \vdots\ \diagdown \\ H \quad\ O - NH & & H \cdots O \cdots NH \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 - \overset{H}{C} & & C_6H_5 - \overset{H}{C} \\ \quad\ \ |\diagdown & \rightleftarrows & \quad\ \vdots\ \diagdown \\ \quad\ O - NH & & \cdots O \cdots NH \\ & & \diagdown H \diagup \end{array}$$

Мы видимъ въ жирномъ алдоксимѣ нестойкую конфигурацію, быть можетъ, даже не образующуюся вообще, благодаря отсутствію подвижныхъ связей въ цѣпи; наоборотъ, бензалдоксимъ долженъ давать тавтомеръ съ полусвязями, благодаря подвижности связей въ ядрѣ. Въ силу этого въ первомъ случаѣ циклъ CON не связанъ съ цѣпью другими связями кромѣ связей между углеродами; наоборотъ, въ бензалдоксимѣ онъ динамически связанъ съ ядромъ черезъ кислородъ. Поэтому, при дѣйствіи достаточно активныхъ агентовъ (напр. кислотъ) въ первомъ случаѣ происходитъ простое отщепленіе азота въ видѣ гидроксиламина съ освобожденіемъ алдегида, въ случаѣ же ароматическаго алдоксима азотъ остается связаннымъ съ углеродомъ; это становится яснымъ изъ слѣд. схемъ:

1) $-\overset{H}{C}$ — O — N(H), H···OH, X···H → ...

водная кислота

→ $-\overset{H}{C}=O + NH_3OH\,.\,X$

2) (scheme for benzaldoxime: C, O, N, H···OH, X···H, H → ... → C·····N—H, ·OH)

$\rightarrow$ $C - NH_2 . HX .$ (HX-соль бензамида)

Мы видимъ, что въ схемѣ реакціи бензалдоксима кислородъ, динамически связываемый ядромъ, долго не освобождаетъ своихъ связей, благодаря чему азотъ остается связаннымъ съ углеродомъ до конца реакціи — представляющей собою не что иное, какъ Бекмановскую перегруппировку. Наоборотъ, въ случаѣ жирнаго алдоксима кислородъ при перегруппировкахъ связей соединяется съ углеродомъ и вытѣсняетъ азотъ.

Итакъ, въ случаѣ ароматическихъ алдоксимовъ β — форма или иначе синъ-форма — соотвѣтствуетъ изоксиму, а, очевидно, оксиму соотвѣтствуетъ α-форма (антиформа).

Такъ называемая „стереоизомерія" ароматическихъ кетоксимовъ является результатомъ тавтомеріи формы изо-, ибо кислородъ можетъ связываться съ любымъ изъ ядеръ при кетонномъ углеродѣ. Такъ какъ азотъ связывается съ тѣмъ же углеродомъ ядра при перегруппировкѣ, съ которымъ былъ связанъ кетонный углеродъ [1]), то схема образованія анилидовъ должна быть такова (реагируетъ HCl, а не $HCl.H_2O$ для простоты):

[1]) Монтанъ. Rec. trav. Ch. Pays-bas, **25**, *376* — 8 *(1907)*. **С.** *1907*.

→ X_1 —C (=O) N··H·· X_2 H Cl H → X_1 I —C(=O)—N— II X_2, Cl H H

анилидъ

Такимъ образомъ, изъ формы оксима, въ коей кислородъ связанъ съ радикаломъ I, получается анилидъ, въ которомъ азотъ стоитъ между радикаломъ II и карбониломъ. Если мы условимся называть эту форму оксима α, то форму, въ коей кислородъ связанъ съ радикаломъ II, придется назвать формой β; анилидъ изъ нея, конечно, получится также иной. Если радикалы I и II одинаковы — обѣ формы совпадутъ, что и наблюдается на самомъ дѣлѣ. Если одинъ изъ радикаловъ жирный — то, очевидно, осцилляція возможна лишь въ одну сторону, почему также можетъ получиться лишь одинъ изомеръ. Такимъ образомъ, факты объ оксимахъ получаютъ свое объясненіе безъ добавочныхъ гипотезъ объ особыхъ „силахъ притяженія", при чемъ попутно выясняется и сущность Бекмановской перегруппировки, сводимой, какъ и въ остальныхъ случаяхъ, лишь къ перегруппировкѣ связей, кромѣ того становится яснымъ, почему синъ-анти-изомерія имѣетъ мѣсто лишь при ароматическихъ радикалахъ.

Въ случаѣ симметрическихъ дикетоновъ формы изоксимовъ α и β совпадаютъ, но сверхъ того возможны формы: 1) въ коихъ лишь одна изъ оксимныхъ группъ имѣетъ форму изо-, другая же нормальна; очевидно, такой оксимъ при симметріи можетъ существовать лишь въ одной модификаціи; 2) обѣ оксимныхъ группы нормальны. Такимъ образомъ, мы имѣемъ 3 формы изомеровъ диоксимовъ, что совпадаетъ съ данными опыта. Что касается монооксимовъ дикетоновъ, то они очевидно отвѣчаютъ нормальному и изоряду оксимовъ.

Итакъ, согласно нашему взгляду, оксимы, какъ нитро-и діазосоединенія, имѣются въ двухъ изомерахъ — нормальной и изоформы. Въ присутствіи щелочей получается форма съ свободнымъ гидроксиломъ — для оксимовъ она является нормальной; въ присутствіи кислотъ получается форма оксима съ водородомъ при азотѣ. Кислородъ этой послѣдней формы способенъ осциллировать съ водородомъ каждаго изъ ароматическихъ ядеръ при карбонилѣ; такимъ образомъ получаются такъ называемые синъ-

и анти-изомеры двуядерныхъ асимметрическихъ кетоновъ. Во всѣхъ остальныхъ случаяхъ синъ- и анти-формы — просто формы нормальнаго или изо-ряда. Иными словами наша теорія объясняетъ „синъ- и анти-изомерію“ оксимовъ, въ зависимости отъ случаевъ этой изомеріи — различно. Замѣтимъ, что оксимы и изооксимы, вообще говоря, изображаются нами стабильными схемами безъ полусвязей (см. выше); лишь въ присутствіи ядеръ въ молекулѣ мы допускаемъ динамическую связь между кислородомъ CON группы и водородомъ ядра, для объясненія α и β модификацій; это допущеніе вполнѣ возможно, ибо, вообще говоря, эти модификаціи сравнительно мало устойчивы.

Изомерія нитроловъ.

До сихъ поръ мы, исходя изъ нашей теоріи, имѣли возможность обойтись безъ допущенія пятизначнаго азота въ случаѣ такихъ важныхъ соединеній, какъ нитро- и діазо. — Послѣднимъ китомъ, на которомъ держится теорія пятизначнаго азота въ органической химіи, являются карбиламины. Не надѣясь, конечно, „сокрушить“ этого кита, я полагаю, однако, что освѣщеніе изомеріи нитриловъ съ нашей точки зрѣнія во всякомъ случаѣ необходимо, чтобы устраненіе теоріи пятизначнаго азота со временемъ осуществилось.

Во всѣхъ предыдущихъ случаяхъ мы допускали трехчленные циклы; вполнѣ естественно поэтому ждать, что и здѣсь мы можемъ натолкнуться на трехчленный циклъ. Несомнѣнно, что основная форма нитриловъ R — C ≡ N; что касается изонитриловъ, то способность ихъ къ присоединенію сухого HCl указываетъ на возможность существованія въ нихъ группы NH, а легкое присоединеніе Br_2 предполагаетъ возможную двойную связь между углеродами.

Имѣя это въ виду мы можемъ изобразить реакцію образованія изонитриловъ слѣд. схемой:

```
      H
      |
R — C — H          Cl\                 H·············Cl\
      |        +    Cl—CH   →   R — C:····H ·········Cl···CH   →
      N — H         Cl/               |                   /
      |                               N·····H ·········Cl/
      H                               |
                                      H

→  R — C ══ CH   ⇄   R — C ······ CH   ⇄   R — C ——— CH
         \   /          / \    //           H \    //
           N           H·····N                  N
  α)       H                                β)
```

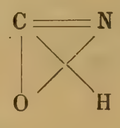
Реакція между H и Cl происходитъ благодаря активаціи обоихъ компонентовъ щелочью. Форма α объясняетъ способность карбиламиновъ къ солеобразованію, къ образованію двойныхъ солей и дибромидовъ; двойная связь въ трициклѣ объясняетъ легкость разрыва связи углеродовъ, который ничуть не удивителенъ въ присутствіи HCl, разъ извѣстно, что даже триметиленъ разрываетъ свой циклъ въ присутствіи HJ, а, принимая цѣпной окись мезитила, разрываетъ углеродную цѣпь въ присутствіи слабой H_2SO_4. Форма β объясняетъ способность высшихъ карбиламиновъ къ изомеризаціи въ нитрилы при высокихъ температурахъ.

Такъ или иначе, но мнѣ кажется, что только что приведенное объясненіе изомеріи нитриловъ удобнѣе, чѣмъ произвольное допущеніе повышенія значности азота въ одномъ изъ изомеровъ до 5, или такое же произвольное пониженіе значности углерода до 2.

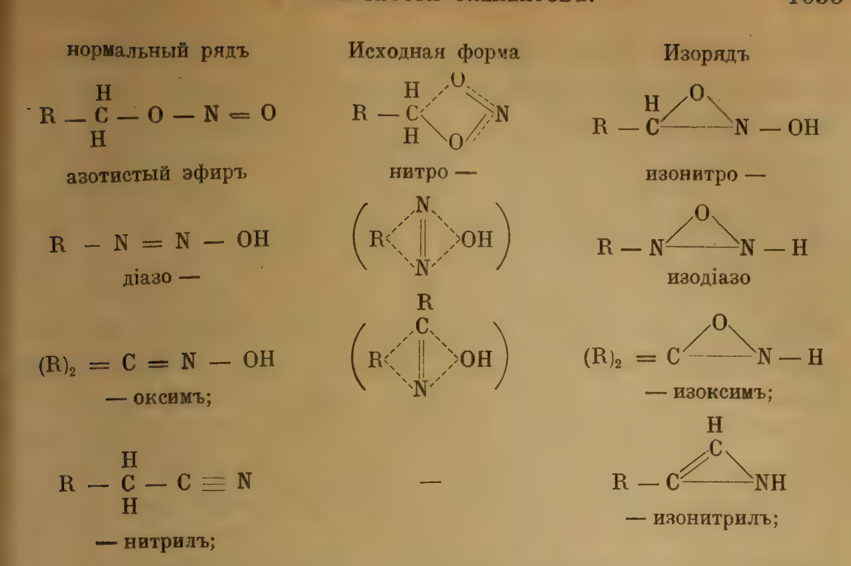
Касаясь нитриловъ, интересно между прочимъ отмѣтить и изомерію связанныхъ съ ними ціановыхъ кислотъ; очевидно, въ нашихъ схемахъ, эта изомерія выразится такъ:

$$\begin{array}{ccccc} \begin{array}{ccc} \mathrm{N} & = & \mathrm{C} \\ | & & \| \\ \mathrm{H} & & \mathrm{O} \end{array} & \rightleftarrows & \begin{array}{ccc} \mathrm{N} & \equiv & \mathrm{C} \\ \vdots & & \vdots \\ \mathrm{H} & \cdots & \mathrm{O} \end{array} & \leftrightarrows & \begin{array}{ccc} \mathrm{N} & \equiv & \mathrm{C} \\ & & | \\ \mathrm{H} & - & \mathrm{O} \end{array} \end{array}$$

Такое представленіе объясняетъ явленія, наблюдаемыя въ производныхъ ціановой кислоты, и наглядно изображаетъ въ обычныхъ для химіи терминахъ — зависимость, которую Клаусъ пытался выразить проблематической формулой:



Не будемъ разбирать другихъ примѣровъ приложенія гипотезы раздвоенныхъ сродствъ къ химіи азота и сопоставимъ для наглядности изомерныя стабильныя формы разобранныхъ типовъ соединеній (въ скобкахъ — лабильныя исходныя формы):



Мы видимъ, что всѣ эти соединенія имѣютъ рядовую форму и форму трициклической группировки. Допущеніе этой послѣдней и составляетъ въ сущности ту добавочную гипотезу, которой мы воспользовались при реконструкціи азотистыхъ соединеній съ точки зрѣнія теоріи полярныхъ сродствъ. Въ I сообщеніи намъ приходилось имѣть дѣло лишь съ 4,5,6 — стабильными циклами, при чемъ 4- и 6—циклы соотвѣтствовали пространственнымъ формамъ тетраэдра и октаэдра. Однако, мы и тогда не отрицали возможности стабильности другихъ цикловъ. Какъ разъ трициклъ является вмѣстѣ и пространственной формой, такъ что допущеніе его ничуть не противорѣчитъ основамъ нашей теоріи. Кромѣ того, органическая химія уже давно оперируетъ съ трициклами, хотя и не такъ часто.

Кончая этимъ нашъ очеркъ строенія простѣйшихъ органическихъ соединеній азота, мы должны еще сопоставить недостатки обѣихъ теорій. Весьма возможно, конечно, что нѣкоторыя и даже многія детали предлагаемаго мною освѣщенія химіи азота окажутся несправедливыми; но для науки важна вѣдь въ концѣ концовъ общая концепція, а не детали. Химія новѣйшаго времени съ гордостью можетъ себя назвать наукой опытной по преимуществу; но въ этомъ титулѣ ея кроется и опасность для нея, какъ для науки вообще. Избѣгая схоластики умозрѣній, она перекидывается въ противоположную крайность — регистрацію фактовъ; боясь необоснованныхъ обобщеній, она превращается въ

словарь химическихъ соединеній, въ которомъ роль алфавита играютъ добавочныя гипотезы. О динамикѣ молекулы говорятъ приблизительно такъ, какъ нѣкоторые техники отзываются о теоретической части своей технологіи; все это, конечно, очень почтенно и важно, но... на очереди стоятъ „гораздо болѣе важные очередные вопросы практическаго характера". Не отрицая этой важности, я смѣю думать, однако, что эти же „очередные вопросы" могутъ быть рѣшены и апріорно, если использовать такую обобщающую факты теорію, какъ теорія полярныхъ сродствъ, независимо отъ того, правильна она или нѣтъ: вопросъ поднятый — на половину рѣшенъ. Такимъ образомъ — на сторонѣ нашего освѣщенія химіи азота единство взгляда, чего нельзя сказать о положеніяхъ, противъ коихъ борется гипотеза полярныхъ сродствъ. Это гносеологическое преимущество уже само по себѣ говоритъ за нашу гипотезу, приложимую одинаково къ такимъ труднымъ для объясненія областямъ химіи, какъ химія комплексовъ и химія азота.

Кромѣ этого имѣется нѣсколько болѣе детальныхъ положеній, которыя, мнѣ кажется, также указываютъ на преимущества нашей гипотезы. Сравнимъ постулаты обычной теоріи валентности азота съ посылками, принятыми нами.

Современная общепринятая теорія валентности азота допускаетъ:

1. Азотъ, вмѣстѣ съ другими элементами 5-й группы, обладаетъ способностью повышать и понижать свою значность подъ дѣйствіемъ самыхъ различныхъ агентовъ; общаго правила для такого измѣненія значности не имѣется.

2. Въ изонитросоляхъ, діазосоединеніяхъ и оксимахъ азотъ обладаетъ способностью фиксировать связанныя съ нимъ группы (замѣщенный гидроксилъ) въ опредѣленномъ структурномъ положеніи не благодаря связямъ, а въ силу особыхъ силъ притяженія ароматическихъ радикаловъ.

3. Строеніе азо- и гидросоединеній, оксимовъ и гидроксамовыхъ кислотъ тѣсно связано съ перегруппировками не только водорода, но кислорода, азота и радикаловъ; въ числѣ этихъ перегруппировокъ имѣются наиболѣе важныя (и неожиданныя) въ химіи — Бекмановская, семидинная, бензидинная и перегруппировки азокси- и діазоамидосоединеній. Всѣ эти перегруппировки предполагаются безъ достаточной общей теоретической мотивировки.

4. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ (азоамидобензолъ, фенилнитроаминъ и т. п.) водородъ при азотѣ оказывается способнымъ къ замѣщенію металломъ; наоборотъ, въ другихъ (изонитрилы, оксимы) наблюдается способность соединеній къ солеобразованію съ кислотами. И тамъ, и здѣсь структурной мотивировки для объясненія этихъ фактовъ обычная теорія валентности азота — не даетъ.

Теорія трехзначнаго азота съ раздвоенными сродствами предполагаетъ:

1. Трициклы играютъ роль въ химіи азота наравнѣ съ тетра- и гексациклами. Циклы $=$NOH и $=$COH — не образуются.

2. Въ образованіи структурныхъ формъ главную роль играютъ факторы: а) различіе въ сродствахъ элементовъ другъ къ другу (различіе зарядовъ, согласно теоріи полярныхъ сродствъ); b) различіе въ порядкѣ (по величинѣ) разстояній между атомами внутри и внѣ ея.

3. Во всѣхъ реакціяхъ образуются промежуточные продукты, болѣе или менѣе лабильные.

4. Многіе изъ соединеній кромѣ изомерныхъ формъ имѣютъ одну или нѣсколько тавтомерныхъ.

Всѣ эти положенія знакомы общей химіи въ томъ или иномъ видѣ, иногда какъ частныя положенія, такъ что возбуждать сомнѣнія врядъ ли будутъ. Кромѣ этихъ положеній мы, конечно, пользуемся постулатами, уже нами изложенными въ I сообщеніи— о соединеніи элементовъ различнаго характера или, во всякомъ случаѣ, о соединеніи сродствъ положительнаго и отрицательнаго заряда, о раздвоеніи сродствъ и о предпочтительномъ образованіи тетра- и гексацикловъ.

Преимущество обычной теоріи — простота формулъ соединеній; однако, эта простота лишь видимая, ибо добавочныя гипотезы ее аннулируютъ. Недостатокъ нашей теоріи — нѣкоторая неопредѣленность при выборѣ направленія реакцій, почему предсказаніе до нѣкоторой степени затруднено; но теорія, являющаяся качественнымъ, такъ сказать, отраженіемъ количественныхъ отношеній, теорія, принужденная, благодаря своей генетической связи съ статическимъ методомъ изображенія структуръ, давать отдѣльные „фотографическіе“ снимки явленія во времени вмѣсто непрерывной „кинематографической“ ленты, необходимо должна вначалѣ — до изученія величинъ зарядовъ сродствъ — пережить эту стадію неопредѣленности. Въ этомъ ея практическое неудобство, но въ этомъ же — стимулъ къ ея дальнѣйшей детализаціи и къ

новымъ опытамъ, вѣнцомъ которыхъ со временемъ должна явиться основа будущей химіи — всѣми съ нетерпѣніемъ ожидаемая динамика молекулы.

Пользуюсь случаемъ сдѣлать небольшое добавленіе къ первому моему сообщенію. Въ докладѣ Л. А. Чугаева, сдѣланномъ 7 мая въ засѣданіи Р. Х. О. было упомянуто о соединеніи, которое по мнѣнію уважаемаго докладчика даетъ право утверждать, что и двухзначная платина можетъ давать тѣла съ координаціоннымъ числомъ 6 (вопреки моему мнѣнію, предполагающему это координаціонное число возможнымъ лишь для 4-значной платины). Соединеніе это — $[Pt2CH_3 . CN . 4NH_3]Cl_2$. Мнѣ кажется, однако, что свойства этого соединенія — отщепляемость д в у х ъ частицъ аммiака вмѣстѣ съ ацетонитриломъ, а также и генезисъ его изъ прочнаго соединенія $[Pt2CH_3 . CN . 2NH_3]Cl_2$ — заставляютъ думать, что два амміака въ немъ соединены не съ платиной, а съ ацетонитриломъ, почему для обоихъ ацетонитрильныхъ дериватовъ я предложилъ бы слѣд. схемы:

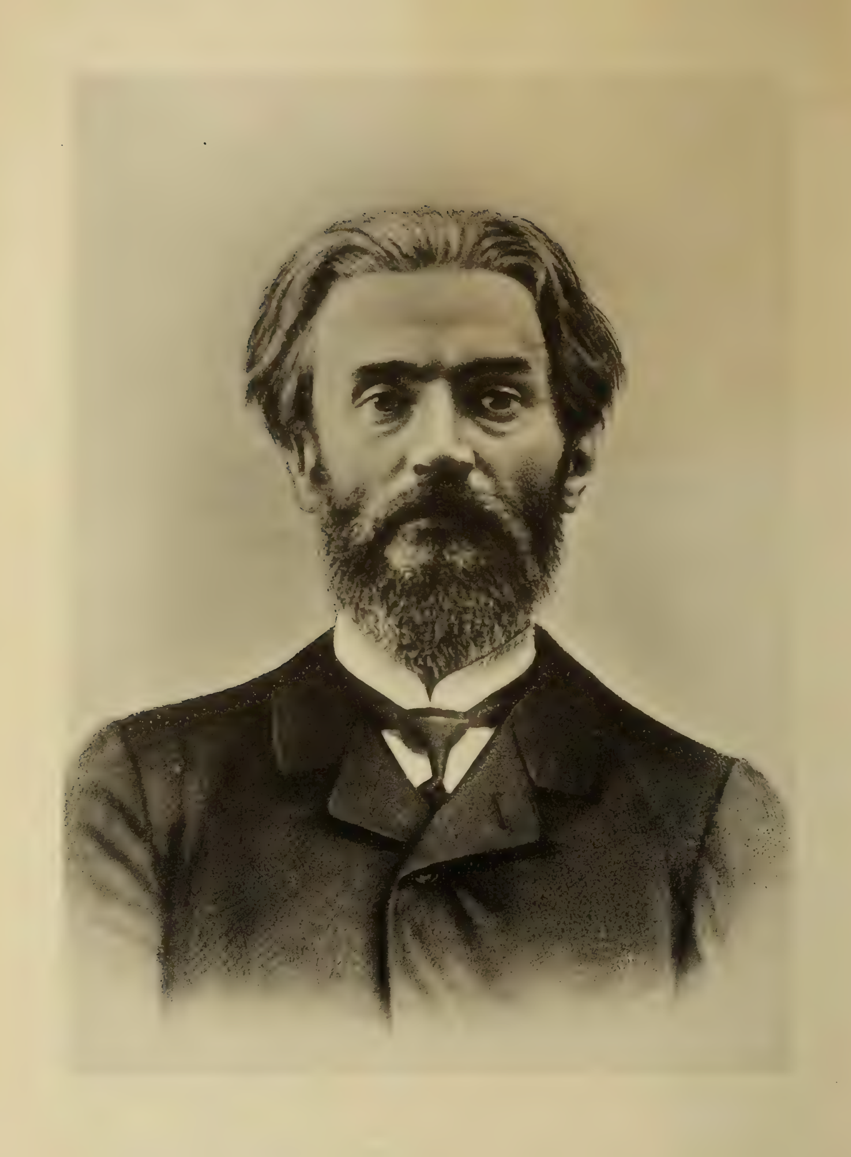
```
             H2         H2
       H ···· N         N ···· H
     /          \     /          \
  Cl              Pt               Cl      →
     \          /     \          /
       C ═══ N          N ═══ C
       |                      |
       CH3                    CH3

                          H2         H2
      H           H ····· N         N ····· H           H
    /   \       /           \     /           \       /   \
→ Cl      NH                  Pt                 HN        Cl
    \   /       \           /     \           /       \   /
      H           C ═══ N           N ═══ C             H
                  |                       |
                  CH3                     CH3
```

Такимъ образомъ, въ Вернеровскихъ схемахъ спорный ацетонитрильный дериватъ долженъ выразиться по моему мнѣнію такъ:

$$[Pt . 2CH_3 . CN . 2NH_3]Cl_2 . 2NH_3,$$

при чемъ NH_3 является здѣсь кристаллизаціоннымъ (аналогично части воды въ $CoCl_2 . 6H_2O$).

Что касается остальныхъ соединеній платины, полученныхъ въ лабораторіи Л. А. Чугаева къ 7 мая, то они вполнѣ укладываются въ опубликованныя уже мною схемы.



Иванъ Киселъ.

ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ.

Памяти Ивана Андреевича Киселя.

Біографическій очеркъ Л. Ф. Ильина.

27 сентября 1913 года въ Кіевѣ, послѣ тяжкой и продолжительной болѣзни скончался ученикъ Петра Петровича Алексѣева, членъ русскаго физико-химическаго общества Иванъ Андреевичъ Кисель. Покойный родился 6 августа 1857 года въ Кіевѣ, въ небогатой дворянской семьѣ. По окончаніи мѣстной классической гимназіи съ серебряной медалью И. А. Кисель поступилъ на естественное отдѣленіе физико-математическаго факультета университета Св. Владиміра, который и окончилъ въ 1881 году со званіемъ кандидата. Уже съ первыхъ лѣтъ студенчества молодой человѣкъ сильно увлекся химіей и поступилъ практикантомъ въ лабораторію органической химіи. Лабораторія въ это время переживала разгаръ разносторонней и кипучей дѣятельности профессора П. П. Алексѣева, а также его товарищей и сотрудниковъ: Я. Н. Барзиловскаго, А. П. Эльтекова, Н. Н. Каяндера, Н. В. Молчановскаго и нѣкоторыхъ другихъ химиковъ.

Какъ извѣстно, благодаря обаятельности своей личности покойный П. П. Алексѣевъ легко привлекалъ къ себѣ молодежь: несмотря на тогдашнюю малочисленность студентовъ естественнаго отдѣленія, химическая лабораторія никогда не пустовала и работающіе обыкновенно сильно привязывались въ П. П. Алексѣеву, который принималъ въ нихъ всегда очень большое участіе; самъ крайне внимательно слѣдилъ за всѣми подробностями ихъ работъ и былъ постоянно въ курсѣ дѣла: такъ, напримѣръ, въ нѣкоторыхъ случаяхъ, уходя поздно изъ лабораторіи, иногда даже требовалъ по окончаніи, ночью же, присылать ему результаты ана-

лиза. Наиболѣе отличающихся работниковъ П. П. Алексѣевъ всячески поощрялъ и, познакомившись ближе, приглашалъ къ себѣ на домъ, въ свою семью.

Отдаваясь общему теченію, И. А. Кисель занимался настолько усердно, что за время своего студенчества не только ознакомился обстоятельно на опытѣ со всѣми главнѣйшими отдѣлами органической химіи, но еще и до окончанія курса уже напечаталъ въ журналѣ химическаго общества за 1880 годъ свою первую работу объ окисленіи рядового толуидина. Проявленные И. А. Киселемъ, какъ при выполненіи этого перваго изслѣдованія, такъ и вообще при занятіяхъ въ лабораторіи горячее увлеченіе работой, усидчивость и тонкая наблюдательность, конечно, нашли должную оцѣнку со стороны П. П. Алексѣева, который по окончаніи курса и представилъ И. А. Киселя въ совѣтѣ университета какъ вполнѣ достойнаго кандидата для приготовленія къ профессорскому званію по каѳедрѣ химіи, каковымъ онъ и былъ избранъ въ засѣданіи 18-го февраля 1881 года. Вскорѣ послѣ этого онъ закончилъ и напечаталъ совмѣстно съ своимъ учителемъ двѣ работы объ азокуминовой кислотѣ (Ж. Р. Х. О. **14**, 198; **15**, 58), а также и нѣсколько самостоятельныхъ работъ на данную П. П. Алексѣевымъ тему о строеніи нитропродуктовъ жирнаго ряда, а именно: о дѣйствіи хлорангидридовъ органическихъ кислотъ на натріевое производное нитроэтана, Ж. Р. Х. О. **14**, 2; къ вопросу о строеніи нитроэтана ibid. **14**, 40; къ вопросу о строеніи нитропродуктовъ жирнаго ряда, ibid. **14**, 226.

Въ этихъ работахъ И. А. Кисель также проявилъ большую оригинальность и наблюдательность; онъ указалъ на то, что многія реакціи жирныхъ нитросоединеній нельзя объяснить при допущеніи ихъ строенія въ качествѣ обычной формы нитросоединеній $R.NO_2$ и высказалъ предположеніе о томъ, что при полученіи нитросоединеній обычнымъ образомъ дѣйствіемъ азотистосеребряной соли на іодгидрины спиртовъ образуется кромѣ изомерныхъ имъ азотистыхъ эфировъ еще два соединенія: истинныя нитросоединенія и изомерныя имъ тѣла, раздѣлить каковыя онъ и дѣлалъ попытки. Этимъ предполагаемымъ изомерамъ нитросоединеній онъ сначала склонялся придать строеніе гидроксамовыхъ кислотъ.

Въ это же время И. А. Кисель весьма дѣятельно подготовлялся къ магистерскому экзамену, часть предметовъ коего онъ уже сдалъ успѣшно, когда у него окончился срокъ полученія

стипендіи и онъ, по представленію П. П. Алексѣева, былъ избранъ въ штатные лаборанты, въ каковой должности и былъ утвержденъ 8 января 1883 года. Получивъ, такимъ образомъ, постоянное мѣсто при университетѣ, И. А. Кисель, предполагалъ закончить свой магистерскій экзаменъ, но это, къ сожалѣнію, ему не удалось, благодаря слѣдующему неожиданному событію, перевернувшему весь распорядокъ его жизни и занятій. Одинъ изъ малознакомыхъ его сотоварищей по университету нѣкто Б. къ этому времени возвратился въ Кіевъ изъ двухлѣтней ссылки за политическое дѣло и обратился къ И. А. Киселю съ просьбой о томъ, чтобы онъ разрѣшилъ всю его корреспонденцію адресовать на имя И. А. Киселя, такъ какъ онъ-де самъ уѣзжаетъ изъ Кіева на короткое время и будетъ все это время въ разъѣздахъ. Послѣ того, какъ Б. далъ честное слово въ томъ, что корреспонденція его не будетъ заключать ничего политическаго или предосудительнаго, а будетъ состоять только изъ частныхъ писемъ его сестры и матери, И. А. Кисель согласился. Спустя короткое время, не успѣлъ И. А. Кисель получить нѣсколькихъ писемъ, какъ полиція произвела обыскъ, найденныя письма были забраны въ сыскное отдѣленіе, гдѣ и обнаружилось, что въ письмахъ, на видъ весьма невинныхъ между строкъ симпатическими чернилами (очень слабымъ растворомъ желтой кровяной соли) были изложены подробности заговора на жизнь полтавскаго жандармскаго полковника и многое другое, сильно компрометирующаго свойства. Ничего не подозрѣвавшій и не знавшій объ этомъ содержимомъ хранившихся у него запечатанныхъ писемъ И. А. Кисель былъ арестованъ и обвинялся въ соучастіи. Онъ разсчитывалъ, что его сотоварищъ Б. какимъ-нибудь образомъ заявитъ о его И. Киселя полной непричастности къ дѣлу, но никакого заявленія не было сдѣлано. По слухамъ Б. скрылся за границу и такъ и осталось невыясненнымъ, воспользовались ли другіе безъ вѣдома Б. его адресомъ для своихъ цѣлей, или все было ему извѣстно, или же онъ, по независящимъ обстоятельствамъ не явился самъ за письмами и не могъ выгородить ни въ чемъ неповиннаго товарища; — какъ бы тамъ ни было, И. А. Кисель оказался подъ судомъ и, понимая, что марка политическаго можетъ сильно повредить его дальнѣйшей службѣ, самъ еще до разбирательства дѣла подалъ по начальству прошеніе объ увольненіи его отъ должности лаборанта, что и было исполнено 28 марта 1883 года. Затѣмъ около трехъ лѣтъ длилось слѣдствіе

и судъ, окончившійся полнымъ оправданіемъ И. А. въ 1886 году. Во избѣжаніе различныхъ неудобствъ своего положенія И. А. пришелъ въ скоромъ времени къ заключенію о необходимости, такъ сказать, начать снова свою карьеру и порѣшилъ для этой цѣли поступить студентомъ въ медико-хирургическую академію; онъ былъ принятъ, какъ кандидатъ естественныхъ наукъ, прямо на 3-й курсъ.

Вскорѣ послѣ своего поступленія въ академію И. А. обратился въ химическую лабораторію, гдѣ и былъ любезно принятъ въ практиканты профессоромъ органической и медицинской химіи Н. В. Соколовымъ. Въ свободное отъ медицинскихъ занятій время И. А. занимался возобновленнымъ имъ изученіемъ нитропродуктовъ жирнаго ряда. Впрочемъ, времени для работы въ лабораторіи удавалось посвящать мало; прохожденіе медицинскаго курса, а также и различныя житейскія дѣла часто отвлекали; одно время И. А. даже думалъ оставить совсѣмъ академію и поступить химикомъ на нефтяной заводъ въ г. Баку; потерявъ годъ, ему однако удалось снова вернуться въ академію и окончить ее со степенью лекаря въ февралѣ 1890 года. За время студенчества въ академіи И. А. закончилъ и напечаталъ въ химическомъ журналѣ слѣдующія работы: о дѣйствіи цинкъ-этила на нитроэтанъ, Ж. Р. Х. О. **19**, 109 и о дѣйствіи іодистаго метила и хлороформа въ присутствіи спиртового раствора ѣдкихъ щелочей на вторичный нитропропанъ, ibid. **22**, 380.

Необходимо отмѣтить то обстоятельство, что въ первой изъ названныхъ работъ И. А. между прочимъ, для таутомернаго вторичному нитропропану соединенія далъ формулу $(CH_3)_2\underset{\diagdown\;O\;\diagup}{C\;—\;N}(OH)$, что было высказано уже впослѣдствіи и разработано въ современномъ видѣ Михаэлемъ, Нефомъ, Ганчемъ, Голлеманомъ, Коноваловымъ и другими. По всей вѣроятности, работая дальше, И. А. разъяснилъ бы и самъ правильно таутомерію жирныхъ нитросоединеній и притомъ значительно раньше упомянутыхъ авторовъ, но, какъ бывшій стипендіатъ военнаго вѣдомства, по окончаніи академіи оказался обязаннымъ отслужить за пользованіе стипендіей четыре года и шесть мѣсяцевъ, почему и принужденъ былъ прервать работу въ лабораторіи, будучи назначенъ 11-го марта 1890 года младшимъ врачемъ въ 40-й пѣхотный колыванскій полкъ, откуда черезъ $^1/_2$ года переведенъ въ варшавскій уяздовскій госпиталь младшимъ ординаторомъ, гдѣ и получилъ въ завѣ-

дываніе палату въ нервномъ отдѣленіи. Здѣсь, однако онъ, пробылъ очень недолго: не успѣлъ принять отдѣленіе и начать какъ слѣдуетъ работу, какъ военно-медицинское начальство, освѣдомившись о его химическихъ познаніяхъ, дало ему командировку въ городъ Конскъ для химическаго изслѣдованія воды колодцевъ тамошняго лагеря. Результатомъ указанной дѣятельности и явились два сдѣланныхъ имъ вскорѣ сообщенія: 1) два случая изъ нервнаго отдѣленія варшавскаго уяздовскаго военнаго госпиталя Tumor cerebri et abscessus cerebelli. Мед. сборникъ варшавскаго уяздовскаго госпиталя 1890 г., вып. 3, стр. 89 и 2) къ вопросу о загрязненіи лагерныхъ водъ. Военно - медицинскій журналъ 1892 г., т. 174. III, стр. 89.

Между тѣмъ въ медико-хирургической академіи въ 1890 году произошла перемѣна устава, причемъ бывшіе раньше въ академіи адъюнкты частью упразднялись, частью переименовывались въ лаборанты, причемъ сверхъ бывшей по старому уставу должности одного лаборанта по чистой химіи учреждалась еще должность другого, по медицинской химіи, на каковое мѣсто проф. Н. В. Соколовъ и предложилъ И. А. Киселя, который при баллотированіи въ конференціи получилъ подавляющее большинство голосовъ и былъ назначенъ и. д. лаборанта 28 апрѣля 1891 года.

По своимъ обязанностямъ И. А. Кисель долженъ былъ руководить занятіями количественнымъ и объемнымъ анализомъ студентовъ 2-го курса, а также и вести съ ними занятія по практикѣ медицинской химіи. Кромѣ того онъ ассистировалъ проф. Н. В. Соколову на лекціяхъ по органической и медицинской химіи. Свои педагогическія обязанности руководителя начинающихъ работниковъ И. А. исполнялъ всегда съ удивительнымъ успѣхомъ и рѣдкимъ талантомъ. Такъ онъ проявлялъ прямо трогательное вниманіе ко всѣмъ спеціально работавшимъ въ лабораторіи врачамъ и студентамъ; входилъ всегда въ самыя мелкія ихъ нужды и удовлетворялъ ихъ незамедлительно. Кромѣ того, онъ имѣлъ обычай посвящать всѣхъ работавшихъ и въ свои собственныя изслѣдованія и умѣлъ при этомъ въ самое короткое время горячо заинтересовать ихъ полученными имъ результатами. Необходимые для своей работы исходные препараты и реактивы всегда готовилъ самъ, а затѣмъ испытавъ указанныя прописи передавалъ уже рабсту для массоваго изготовленія кому нибудь изъ занимавшихся въ лабораторіи студентовъ-медиковъ, изъ которыхъ всегда умѣлъ найти для этого достаточно охотниковъ. Болѣе опытные

работники чувствовали себя очень счастливыми, когда онъ начиналъ довѣрять имъ производство различныхъ количественныхъ изслѣдованій, относящихся къ предмету его работы и въ особенности гордились, получивъ порученіе произвести для него элементарный анализъ. Будучи прекраснымъ стеклодувомъ, И. А. Кисель многихъ прямо увлекалъ своей работой со стекломъ. Самъ онъ очень дѣятельно занимался въ лабораторіи, проводя въ ней почти все время съ утра до позднягo вечера, позволяя себѣ лишь двухчасовой перерывъ для обѣда и короткаго отдыха. Не теряя времени, весь день занимался урывками и своей собственной работой даже въ дни обязательныхъ практическихъ занятій. Живой, всегда доброжелательный ко всѣмъ, крайне обязательный и съ большой дозой юмора, онъ пользовался огромной симпатіей студентовъ. Обладая очень хорошей памятью и основательно зная классическія древности, а также латинскій и греческій языки, онъ часто со своими свѣдѣніями приходилъ на помощь знакомымъ студентамъ, занимавшимся репетированіемъ по древнимъ языкамъ; при этомъ нерѣдко цитировалъ на память прямо сотнями стихи изъ Виргилія, Горація, Гомера и даже изъ такихъ классическихъ авторовъ, кои въ гимназіяхъ и вовсе не читались, напр. Марціала, Ювенала и др.

Часто обращались къ нему съ вопросами на разныя химическія темы и онъ не только, несмотря на массу текущей работы, никогда не отговаривался недосугомъ, но давалъ всегда самыя подробныя и исчерпывающія объясненія и кромѣ того всегда указывалъ книги, необходимыя для прочтенія. Любилъ также принимать участіе въ различныхъ спорахъ студентовъ по принципіальнымъ вопросамъ и всегда умѣлъ при этомъ, въ случаѣ нужды, тактично внести свое умиротворяющее вліяніе.

Въ это же время началъ работать надъ изонитрозосоединеніями и реакціей азотистыхъ эфировъ съ соляной кислотой, но, къ сожалѣнію, ему довольно скоро пришлось прервать наладившуюся было работу. Въ 1892 году проф. Н. В. Соколовъ, выслужившій 25 лѣтъ по учебной части въ академіи, не былъ начальствомъ, вопреки установившемуся обычаю, оставленъ еще на пять лѣтъ, а на освободившуюся каѳедру медицинской химіи былъ назначенъ профессоръ харьковскаго университета А. Я. Данилевскій. У послѣдняго лаборантомъ И. А. пробылъ недолго: въ 1894 г. подалъ прошеніе о принятіи его снова на службу въ военно-медицинское вѣдомство, былъ вскорѣ отчисленъ отъ должности ла-

боранта и назначенъ младшимъ врачемъ 2-го варшавскаго баталіона. Мѣсто это онъ принялъ подъ условіемъ скораго перемѣщенія на спеціально-химическую должность; и, дѣйствительно, получилъ вскорѣ предписаніе, не прибывая къ мѣсту службы, отправиться въ прикомандированіе по варшавскому уяздовскому госпиталю, для занятій въ тамошней химической лабораторіи.

Въ 1896 году получилъ штатное мѣсто младшаго ординатора означеннаго госпиталя, а въ слѣдующемъ году старшаго, съ оставленіемъ за нимъ обязанностей завѣдывающаго химической лабораторіей.

Лабораторія уяздовскаго госпиталя представлялась въ то время наиболѣе благоустроенной изъ всѣхъ имѣвшихся у военно-медицинскаго вѣдомства въ варшавскомъ округѣ, а потому, понятно, что она всегда была завалена массой оффиціальной работы: анализами воды, муки, медикаментовъ, реактивовъ, чая, консервовъ и различныхъ другихъ предметовъ военно-медицинскаго снабженія, судебно-химическими анализами и проч. Если принять во вниманіе еще и то, что никакихъ помощниковъ, кромѣ простого служителя, по штату не полагалось, станетъ яснымъ, насколько былъ занятъ И. А., завѣдуя этой лабораторіей, тѣмъ болѣе, что въ его опытномъ руководительствѣ часто нуждались многіе врачи, прикомандировываемые къ госпиталю и обращавшіеся въ лабораторію. Но этого мало, — его корректное и серьозное отношеніе къ дѣлу, отзывчивость, общительность и доброжелательность ко всѣмъ къ нему обращающимся сдѣлали скоро его очень популярнымъ среди товарищей сослуживцевъ, почему его крайне часто избирали на цѣлый рядъ должностей, отъ чего онъ никогда не отказывался, цѣня общее довѣріе; — можно сказать, что не было въ госпиталѣ ни одной выборной должности, которую бы И. А. не занималъ съ удивительнымъ рвеніемъ и рѣдкой исполнительностью, внося всегда массу собственной иниціативы и оригинальности и всегда старался на собраніяхъ возможно тѣснѣе сплотить семью врачей воедино и тѣмъ вѣрнѣе вознести значеніе, авторитетъ, нравственную высоту и силу уяздовскаго госпиталя въ глазахъ больныхъ и начальства.

Кромѣ того, онъ посвящалъ много времени популяризаціи химическахъ знаній среди врачей, принимая дѣятельное участіе въ научныхъ собраніяхъ госпиталя; реферировалъ и переводилъ статьи по различнымъ химическимъ вопрссамъ, имѣющимъ болѣе близкое отношеніе къ врачебной спеціальности; не пренебрегалъ,

наконецъ, вступать въ полемику на страницахъ медицинскихъ журналовъ по поводу появлявшихся тамъ статей по прикладной химіи, съ выводами которыхъ не могъ согласиться. Вообще говоря, справедливо считая химію необходимымъ условіемъ и основой правильнаго біологическаго развитія, всѣми доступными средствами старался объ упроченіи и расширеніи химическихъ знаній у врачей.

Понятно, что при столь многосторонней дѣятельности И. А. не оставалось много времени для чисто ученой лабораторной и кабинетной работы, но все-же онъ пользовался всякимъ свободнымъ моментомъ и понемногу разработывалъ начатыя имъ еще въ академіи изслѣдованія по вопросу о реакціи азотистыхъ эфировъ со спиртами и кетонами въ присутствіи соляной кислоты. По мѣрѣ накопленія опытнаго матеріала И. А. публиковалъ результаты этого изслѣдованія частью въ книжкахъ медицинскаго сборника варшавскаго уяздовскаго госпиталя, частью въ журналѣ химическаго общества. Изучавшаяся реакція протекала крайне бурно: — приходилось долго искать подходящихъ условій ея проведенія; когда они были имъ, наконецъ, найдены, оказалось, что сама реакція протекаетъ крайне сложно: въ общемъ получается два ряда очень сложныхъ и трудно раздѣляемыхъ продуктовъ азотистыхъ и безазотистыхъ; мало того: достаточно уже очень небольшого видоизмѣненія условій, чтобы направленіе реакціи круто измѣнилось, — поэтому не удивительно, что около 6-ти лѣтъ пришлось потратить лишь на выясненіе въ чернѣ хода этой реакціи и удалось это благодаря только свойственному И. А. упорству, необычайной усидчивости въ работѣ и большому экспериментальному таланту. Пишущій эти строки неоднократно убѣждалъ И. А. оставить дальнѣйшее изученіе этой реакціи, какъ очень капризной и трудной для изученія, но онъ всегда оставался при своемъ убѣжденіи продолжать работу, говоря, что имѣетъ въ виду лишь чисто научный интересъ и не жалѣетъ времени. И, дѣйствительно, проработавъ еще около 4-хъ лѣтъ, наряду съ другими занятіями въ лабораторіи, И. А. удалось выработать на основаніи изученія этой реакціи новый удобный способъ полученія многоатомныхъ одноосновныхъ кислотъ, но къ сожалѣнію опубликовать полученныхъ имъ данныхъ ему не пришлось. Этотъ періодъ работы его какъ разъ совпалъ съ началомъ японской войны и начальство командировало его въ пріемную комиссію на консервный заводъ, поставлявшій мясные консервы

въ армію сначала въ Петербургѣ, гдѣ онъ, чрезвычайно интенсивно работая, пробылъ около года, а затѣмъ былъ еще командированъ на другой заводъ въ г. Мологу и вернулся въ Варшаву уже по окончаніи войны.

Въ это время количество обязательныхъ занятій по лабораторіи у И. А. еще увеличилось, такъ какъ къ лабораторіи стали прикомандировывать уже регулярно группами молодыхъ врачей со всего округа для усовершенствованія въ гигіеническихъ лабораторныхъ изслѣдованіяхъ. Горячо сочувствуя этому дѣлу, И. А. отдавалъ ему много стараній и силъ: всякій кто имѣлъ случай работать подъ его руководствомъ, я думаю, сохранилъ о немъ лучшія воспоминанія, какъ о руководителѣ и человѣкѣ. Вотъ что пишетъ объ этихъ занятіяхъ одинъ изъ его товарищей врачей [1]). „Добрый нравъ, ровность, сдержанность, присущій ему юморъ создавали вокругъ него пріятную теплую атмосферу, къ которой всѣ охотно стремились. Его привѣтливая улыбка встрѣчала посѣщавшихъ его лабораторію, хотя бы то и былъ уже часъ, когда давно было пора устать отъ работы. Имя его было популярно и онъ пользовался заслуженно всеобщимъ уваженіемъ и любовью“.

Свою напряженную дѣятельность И. А. продолжалъ и въ теченіе послѣднихъ лѣтъ, будучи назначенъ въ 1911 году консультантомъ уяздовскаго госпиталя съ оставленіемъ завѣдующимъ химической лабораторіей, беря лишь изрѣдка кратковременные отпуски для отдыха въ своемъ небольшомъ родовомъ имѣніи черниговской губерніи. По возвращеніи въ Варшаву онъ занялся сначала систематизацией своихъ изслѣдованій, касающихся его наблюденій во время командировокъ на консервные заводы, результатомъ чего и явилась цѣнная монографія, отпечатанная въ военно-медицинскомъ журналѣ подъ заглавіемъ: „Мясной жестяночный консервъ, мясо тушеное и его производство у насъ во время русско-японской войны“.

Закончивъ эту работу, И. А. было принялся за составленіе работы по реакціи азотистыхъ эфировъ со спиртами и кетонами и разработанному имъ методу полученія при этой реакціи многоатомныхъ оксикислотъ, но это намѣреніе ему уже осуществить не удалось, благодаря тяжелому и роковому заболѣванію сведшему его въ могилу. Вотъ что сообщилъ мнѣ по этому поводу его товарищъ и другъ докторъ А. И. Головковъ, съ которомъ онъ

---

[1]) М. Покровскій. Русскій врачъ. Томъ XII, № 42, стр. 1478 (1913).

жилъ въ послѣднее время. „Въ февралѣ 1913 года И. А. однажды вечеромъ пожаловался на лихорадку и боль въ правомъ паху, гдѣ я нашелъ подозрительную опухоль железъ и немедленно предложилъ ему консиліумъ. Но онъ махнулъ рукой и сказалъ: подождемъ, какъ нибудь соберусь. Съ этихъ поръ онъ сталъ часто лихорадить, но весной нѣсколько поправился и оживился, собираясь къ себѣ въ деревню, но вернулся оттуда скоро обратно, сильно лихорадя. Едва удалось уговорить его лечь въ постель. У него опредѣлили лимфосаркому (злокачественную опухоль), которая къ этому времени значительно подвинулась впередъ и заняла всю лѣвую половину таза. А. И. стойко переносилъ свое роковое заболѣваніе, хотя, какъ врачъ, ясно сознавалъ свое роковое положеніе“.

По настоянію товарищей И. А. испросилъ себѣ наконецъ 4-хъ мѣсячный отпускъ, изъ котораго ему не суждено было вернуться: болѣзнь быстро прогрессировала и онъ послѣ продолжительныхъ тяжкихъ страданій умеръ 27 сентября 1913 года. Послѣдняя его работа, по слухамъ почти подготовленная къ печати, такъ и не отыскалась: взялъ ли онъ рукопись съ собой, или оставилъ въ лабораторіи такъ и не выяснилось. Всѣ старанія пишущаго отыскать утраченную рукопись, или хотя бы записныя лабораторныя тетради, къ сожалѣнію, не увѣнчались успѣхомъ.

Не осуществилась также и завѣтная мечта покойнаго: понимая и любя природу И. А. выйдя въ отставку предполагалъ переѣхать совсѣмъ въ деревню и устроивъ тамъ агрономическую лабораторію, энергичной дѣятельностью постараться поднять благосостояніе своихъ земляковъ....

Съ его смертью уяздовскій госпиталь лишился не только прекрасно подготовленнаго и обширно освѣдомленнаго спеціалиста, но несомнѣнно и по своимъ душевнымъ качествамъ чрезвычайно высокостоящаго человѣка. Обозрѣвая его дѣятельность мы видимъ, что жизнь его была не обильна почестями, отличіями и прочими благами преходящаго характера, столь импонирующими обычно толпѣ и посредственности; но несомнѣнно жизнь дарила ему высшее: это ясное сознаніе правильно понятаго и точно выполненнаго долга передъ собой и другими людьми и чувство удовлетворенія, испытанное много разъ отъ горячей признательности и искренней благодарности лицъ, какъ учившихся подъ его руководствомъ, такъ и обращавшихся къ нему за содѣйствіемъ и помощью въ различныхъ случаяхъ.

Научныя работы И. А. Киселя.

1) Объ окисленіи рядового толуидина, Ж. Р. Х. О. **12**, 360.

2) О дѣйствіи хлорангидридовъ органическихъ кислотъ на натріевое производное нитроэтана, ibid. **14**, 2.

3) Къ вопросу о строеніи нитроэтана, ibid. **14**, 40.

4) Къ вопросу о строеніи нитропродуктовъ жирнаго ряда, ibid. **14**, 226.

5, 6) Совмѣстно съ П. П. Алексѣевымъ: Объ азокуминовой кислотѣ, ibid. **14**, 198; **15**, 58.

7, 8, 9) Къ вопросу о строеніи нитропродуктовъ жирнаго ряда ibid. **15**, 90; 609; **16**, 135.

10) Дѣйствіе цинкэтила на нитроэтанъ, ibid. **19**, 109.

11) О дѣйствіи іодистаго метила и хлороформа въ присутствіи спиртоваго раствора ѣдкихъ щелочей на вторичный нитропропанъ, ibid. **22**, 380.

12) Два случая изъ нервнаго отдѣленія варшавскаго уяздовскаго военнаго госпиталя. Fumor cerebri et abscessus cerebelli. Мед. сборникъ варш. уяздовск. воен. госпит. годъ III, вып. 3-й стр. 89.

13) Къ вопросу о загрязненіи лагерныхъ водъ. Военн. Мед. Журналъ. **174**, III, 1—37

14) Объ изонитрозохлорацетонѣ. Ж. Р. Х. О. **27**, 119.

15) О реакціи азотистыхъ эфировъ въ присутствіи этиловаго спирта и спиртоваго раствора соляной кислоты, ibid. **28**, 882.

16, 17, 18, 19) О реакціи азотистыхъ эфировъ въ присутствіи этиловаго спирта и спиртоваго раствора соляной кислоты, Медиц. Сборн. варш. уяздовск. военн. госпит. годъ XX, вып. 1-й стр. 97; вып. 3-й стр. 1; годъ II, вып. I — II стр. 1, годъ XIII, вып. I, стр. 22.

20) Отчетъ по химико-гигіенической лабораторіи варш. уяздовск. военн. госпит. въ 1897 и 1897 г. Медиц. Сборн. варш. уяздовск. военн. госпит. годъ XI, вып. 1-й.

21) О реакціи азотистыхъ эфирахъ, въ присутствіи этиловаго спирта и спиртоваго раствора соляной кислоты. Медиц. Сборн. варш. уяздовск. военн. госпит. годъ XI, вып. I—II стр. 1.

22) Объ азотистыхъ эфировъ Ж. Р. Х. О. **30**, (2), 199.

23) О реакціи азотистаго изоамиловаго эфира и изоамиловаго спирта въ присутствіи соляной кислоты въ растворѣ изоамило-

ваго спирта. Медиц. Сборн. варш. уяздовск. военн. госпит. годъ XIII, вып. 1-й стр. 22.

24) О реакцiи азотистыхъ эфировъ со спиртами и кетонами въ присутствiи избытка хлористаго водорода (въ спиртовыхъ растворахъ), Ж. Р. Х. О. **32**, 390.

25) О реакцiи моногалоидопроизводныхъ углеводородовъ съ карбонильными соединенiями въ присутствiи цинка. Ж. Р. Х. О. **33**, 525.

26) Коссель. О современномъ состоянiи химiи бѣлковаго вещества. Переводъ съ нѣмецкаго. Медиц. Сборн. варш. уяздовск. военн. госпит. XV, XVI 1902—1903 г.

27) Возраженiе Кiяницину по поводу его работы: о содержанiи сулемы въ сулемованныхъ перевязочныхъ средствахъ. Военн. Мед. Журналъ *1903* г., **81**, 2 стр. 631.

28) По поводу статей: „По вопросу о химической очисткѣ питьевой воды въ походахъ и на маневрахъ" Данилевскаго и „Къ вопросу о способѣ химической очистки воды" Словцова. Военн. Мед. Журналъ *1904* г. **82**, 2 стр. 662.

29) Чай употребляемый въ войскахъ варш. военн. Округа по даннымъ лабораторiи уяздовскаго военнаго госпиталя. Протоколъ трудовъ общества ревнителей военно-санитарныхъ знанiй 1912 г.

30) Мясной жестяночный консервъ—мясо тушеное и его производство у насъ во время русско-японской войны. Военн. Мед. Журналъ *1912* г. **233**, стр. 682; **234**, стр. 65; стр. 253.

Изъ химической лабораторiи О-ва „Мазутъ".

Объ оптическихъ и нѣкоторыхъ другихъ свойствахъ трипсина.

М. А. Ракузина и Г. Д. Флiера.

Различiе въ характерѣ распада бѣлковъ подъ влiянiемъ пепсина [1]) и трипсина побудило насъ произвести сравнительное изслѣдованiе свойствъ упомянутыхъ пептонизирующихъ ферментовъ.

Для изслѣдованiя былъ взятъ трипсинъ (Препаратъ Мерка).

Водный растворъ его оказался, въ отличiе отъ пепсина, оптически инактивнымъ.

---

[1]) Ж. Р. Х. О., *1915*, 141—143.

$$c = 3{,}9;\ l = 1;\ [\alpha]_D = 0^\circ.$$

Въ поляризаціонномъ микроскопѣ (1 : 40) желтоватыя крупинки трипсина оказались аморфными.

Въ виду характернаго отношенія пепсина къ Al_2O_3, какъ адсорбирующему средству, желательно было изучить это явленіе и на трипсинѣ.

Такъ какъ препаратъ обнаружилъ сильно кислую реакцію (HCl), то количество свободной HCl было опредѣлено титрованіемъ $^1/_{10}$ нормальнымъ растворомъ NaOH.

На 1 куб. сант. раствора трипсина ($c = 3{,}54$) ушло 0,3 куб. сант. $^1/_{10}$ н. NaOH, что соотвѣтствуетъ 3,09% свободной HCl.

Послѣ нейтрализаціи растворъ былъ обработанъ Al_2O_3 (10% по вѣсу раствора, настаиваніе 24 ч.). Результатъ былъ слѣдующій:

	До адсорбціи:	Послѣ адсорбціи:
D_{16° . . .	1,0090	1,0090

Такимъ образомъ ясно, что нейтрализованный трипсинъ, въ отличіе отъ пепсина, не расщепляется такимъ характернымъ адсорберомъ, какъ глиноземъ.

Присутствіе NaCl не могло вліять на адсорбцію, такъ какъ извѣстно, что столь хорошо диссоціированныя соединенія, какъ NaCl, не адсорбируются Al_2O_3.

Отрицательная адсорбція трипсина протекаетъ нормально, какъ видно изъ слѣдующихъ цифръ:
$c = 3{,}9$; 3% желатина, 24 часа.

	До адсорбціи:	Послѣ адсорбціи:
D_{16} . . .	1,0152	1,0217

Выводы: Въ отличіе отъ пепсина, трипсинъ инактивенъ, и не расщепляется глиноземомъ. Этимъ и другимъ различіямъ, вѣроятно, отвѣчаетъ и различіе состава и различное отношеніе къ распаду бѣлковъ.

Петроградъ.
18 марта 1915 г.

Изъ химической лабораторіи О-ва „Мазутъ“.

Объ оптическихъ свойствахъ бѣлковыхъ и нѣкоторыхъ другихъ веществъ.

М. А. Ракузина.

Ст. I. (Продолженіе).

Объ отношеніи сырого бѣлка куринаго яйца къ поляризованному свѣту, адсорбирующимъ средствамъ и центрофугированію.

I. Содержаніе золы и жира.

Въ началѣ настоящей статьи[1]) мы видѣли, что для опредѣленія точной величины (α_D) куринаго альбумина необходимо сдѣлать соотвѣтствующія поправки на содержаніе золы и „жира“, или лучше сказать, экстрактивныхъ веществъ въ бѣлкѣ куринаго яйца. Эти цифры представляются въ слѣдующемъ видѣ:

ТАБЛИЦА 3.

№	% сух. вещ.	% золы.	% жира.	% H_2O.	%(C) альбумина.
1	14,98	0,49	0,23	85,02	14,26
2	14,96	0,50	0,20	85,04	14,26
3	16,16	0,60	0,22	83,84	15,34
4[2])	15,70	0,41	0,21	84,30	15,08

Достойно вниманія, что въ литературѣ имѣются данныя также о качественномъ и количественномъ составѣ золы изъ куринаго бѣлка, тогда какъ подъ „жиромъ“ пока слѣдуетъ разумѣть только вещества, извлекаемыя изъ сухого вещества бѣлка (см. табл. III) обыкновеннымъ или петролейнымъ эфиромъ. Зола куринаго бѣлка имѣетъ слѣдующій составъ:

ТАБЛИЦА 4.

K_2O = 30%	P_2O_5 = 4%-5%	CaO = 2%—2,5%
Na_2O = 30%	SO_3 = 1%—2%	Fe_2O_3 = 0,4%—0,6%
Cl = 25%—30%	MgO = 2%—2,5%	SiO_2 = 1%.

---

[1]) См. Ж. Р. Х. О., *1915*, 144—147.

[2]) Эти цифры относятся къ смѣси 2 бѣлковъ, осторожно приготовленной.

II. Вѣсъ и уд. вѣсъ сырого куринаго бѣлка.

Уд. вѣсъ сырого бѣлка колеблется въ незначительныхъ предѣлахъ, что находится въ соотвѣтствіи съ приблизительнымъ постоянствомъ концентраціи альбумина въ природномъ его растворѣ. Для бѣлка 7 яицъ найдены слѣдующія цифры. (Пикнометръ Гей-Люсака).

ТАБЛИЦА 5.

№	Вѣсъ.	$D_{15°}$.
1	23,9	1,0515
2	23,8	1,0515
3	24,5	1,0498
4	25,0	1,0425
5	28,26	1,0447
6	24,5	1,0425
7	25,8	1,0459

III. Вращательная способность сырого куринаго бѣлка.

При $l = 0,5$ децим. α, повидимому, претерпѣваетъ ничтожныя колебанія, что также находится въ связи съ приблизительнымъ постоянствомъ c (табл. III).

Для 10 свѣжихъ куриныхъ бѣлковъ найдены слѣдующія величины:

ТАБЛИЦА 6.

№	$\alpha°$	№	$\alpha°$
1	— 2°,6	6	— 2°,8
2	— 2°,6	7	— 2°,6
3	— 2°,7	8	— 2°,9
4	— 2°,7	9	— 2°,8
5	— 2°,8	10	— 2°,8

Для 3 альбуминовъ изъ бѣлковъ, указанныхъ въ таблицѣ III, найдены слѣдующія величины $(\alpha)D$.

ТАБЛИЦА 7.

№	l	c	$\alpha°$	$(\alpha)_D$
1	0,5	14,26	— 2°,6	— 36°,4
2	„	14,26	— 2°,6	— 36°,4
3	„	15,34	— 2°,8	— 36°,5
4 [1])	„	15,08	— 2°,8	— 37°,1

[1]) Смѣсь двухъ бѣлковъ.

Эти цифры близко подходятъ къ цифрѣ Панормова [1]) для аморфнаго альбумина, и цифры, уклоняющіяся отъ вышеуказанныхъ въ ту или другую сторону, слѣдуетъ считать рѣдкостью.

IV. Положительная адсорбція [2]).

Дальнѣйшіе опыты въ этомъ направленіи имѣли цѣлью выяснить, можно ли извлечь альбуминъ изъ раствора методической обработкой глиноземомъ. Слитый съ Al_2O_3 растворъ бѣлка [3]) подвергался тѣмъ же способомъ вторичной обработкѣ 10% Al_2O_3, при чемъ получены слѣдующіе результаты:

ТАБЛИЦА 8.

Свойства.	До I-ой адсорбціи.	Послѣ 1-ой адсорбціи.	Послѣ II-ой адсорбціи.
D_{15}	1,0172	1,0151	—
α	— 2°,6	— 1°,8	— 1°,8

И такъ, Al_2O_3 вторично на растворъ бѣлка не дѣйствуетъ, откуда ясно, что при I адсорбціи произошло количественное расщепленіе альбумина куринаго яйца на 2 составныя части, свойства которыхъ намъ нужно изучить.

Для опредѣленія свойствъ, какъ альбумина I, оставшагося въ растворѣ, такъ и альбумина II, задержаннаго въ Al_2O_3, повторные опыты были поставлены слѣдующимъ образомъ: смѣсь 2 бѣлковъ (№ 4, табл. 7-я) была разбавлена 50% H_2O, такъ какъ чистый бѣлокъ относится къ Al_2O_3 индифферентно, и затѣмъ по прежнему обработанъ 10% Al_2O_3.

Дѣйствіе выразилось въ слѣдующихъ цифрахъ:

ТАБЛИЦА 9.

	α	Сух. вещ.	Золы.	Жира.	c	$[\alpha]_D$
Свойства до адсорбціи	— 1°,4	7,85	$\frac{0,41}{2}$	$\frac{0,21}{2}$	7,54	— 37°,1
Свойства послѣ адсорбціи . . .	— 1°	6,4	0,22	—	6,18	— 32°,6

Данныя таблицы 9-ой весьма поучительны. Какъ и слѣдовало ожидать, соли, содержащіяся въ бѣлкѣ (зола), почти не адсор-

---

[1]) Ж. Р. Х. О., *1898*, 302—310.

[2]) Адсорбція, какъ методъ расщепленія.

[3]) На неразбавленный водой, сырой яичный бѣлокъ Al_2O_3 не дѣйствуетъ.

бируются, тогда какъ экстрактивныя вещества (жиръ) извлекаются Al_2O_3 на цѣло. Наконецъ, эти цифры даютъ возможность прослѣдить процессъ адсорбціи количественно и вычислить $(\alpha)D$ альбумина II, задержаннаго Al_2O_3.

Если мы черезъ x назовемъ количество альбумина II, задержаннаго Al_2O_3 (въ граммахъ на 100), а черезъ C и C_1 концентраціи до и послѣ адсорбціи [1]), то мы по предложенной Л. Г. Гурвичемъ [2]) формулѣ имѣемъ:

$$X = -\frac{100(C-C_1)}{100-C_1}\ ,\ \text{откуда}$$

$$X = \frac{100\ .\ 1{,}36}{93{,}82} = 1{,}4495\ \text{гр.}$$

Такъ какъ $C = 7{,}54$, то

$x = 19{,}22\%$ содержавшагося въ растворѣ альбумина.

Въ растворѣ осталось $80{,}78\%$ альбумина I.

Удѣльн. вращеніе альбумина II (обознач. черезъ y) вычисляемъ слѣдующимъ образомъ:

$7{,}54 \times 37°{,}1 = 1{,}4495\ .\ y + 6{,}0905\ .\ 32°{,}6$, откуда $y = (\alpha)D = -56°{,}00$.

И такъ, Al_2O_3 расщепляетъ куриный альбуминъ на 2 альбумина.

		$(\alpha)_D$
Въ растворѣ	$80{,}78\%$. . .	— 32°,6
„ осадкѣ Al_2O_3	$19{,}22\%$. . .	— 56°,00

Дѣйствіе глинозема на 50% растворъ сырого куринаго бѣлка представляетъ собою характерный случай адсорбціи, какъ методъ расщепленія (фракціонированія) и мы скоро увидимъ, что кромѣ яичнаго бѣлка и твердыхъ параффиновыхъ нефтей есть и другія вещества, какъ напр. пепсинъ (но не трипсинъ), которыя обнаруживаютъ аналогичное отношеніе къ глинозему.

V. Отрицательная адсорбція.

Въ дополненіе къ прежнимъ наблюденіямъ [3]) слѣдуетъ сказать, что желатинъ (3% по вѣсу раствора) дѣйствуетъ на

---

[1]) Эти цифры получаются осторожнымъ выпариваніемъ навѣсокъ бѣлка на часовомъ стеклѣ (Ж. Р. Х. О., *1915*, 144).

[2]) Zeit. physik. Chem., *1914*, 324.

[3]) l. c.

50% растворъ сырого бѣлка и при обыкновенной температурѣ (24 часа), хотя и нѣсколько слабѣе, чѣмъ при нагрѣванiи. Дѣйствiе выражается въ слѣдующихъ цифрахъ:

ТАБЛИЦА 10.

Свойства.	До адсорбцiи.	Послѣ адсорб.
$D_{19°}$	1,0169	1,0193
α	— 2°,6	— 3°,8

VI. Центрофугированiе.

Этотъ методъ фракцiонированiя въ данномъ случаѣ не примѣнимъ, такъ какъ ни сырой куриный бѣлокъ, ни разбавленный водой (50%) при центрофугированiи ($n = 3000$ въ минуту) не обнаружили никакихъ выдѣленiй.

VII. Микроскопiя куринаго бѣлка и продуктовъ его расщепленiя (адсорбцiей).

Какъ не расщепленный альбуминъ, содержащiй золу и жиръ, такъ и альбуминъ I изъ раствора, содержащiй только золу, въ поляризацiонномъ микроскопѣ (1 : 40) при скрещенныхъ никколяхъ, даютъ весьма красивыя картины, которыя пропадаютъ, если совершенно устранить влiянiе бокового свѣта, такимъ образомъ ясно, что альбуминъ I изъ раствора и альбуминъ, не расщепленный, оба аморфны, что же касается микроструктуры альбумина II, задержаннаго Al_2O_3, то вѣроятно и онъ аморфенъ, такъ какъ кристалловъ его не видно въ нерасщепленномъ альбуминѣ.

VIII. Изслѣдованiе бывшаго въ работѣ адсорбера (Al_2O_3).

Этой частью работы преслѣдуется двоякая цѣль: 1) извлечь изъ Al_2O_3 альбуминъ II, и изслѣдовать его свойства и 2) опредѣлить, относится ли адсорбцiя растворовъ бѣлка глиноземомъ къ обратимымъ или необратимымъ процессамъ. За отсутствiемъ индифферентнаго (кромѣ Al_2O) растворителя для бѣлка, опыты его извлеченiя изъ глинозема пока не дали удовлетворительныхъ результатовъ. Въ этомъ направленiи работа продолжается. Моимъ неутомимымъ сотрудникамъ гг. Г. Д. Флiеру и А. А. Арсеньеву и M-lles Е. М. Браудо и Р. С. Логуновой еще разъ выражаю сердечную благодарность.

Петроградъ.
28 марта 1915 г.

Изъ химической лабораторіи О-ва „Мазутъ".

Объ адсорбціи водныхъ растворовъ пепсина глиноземомъ.

(Къ характеристикѣ необратимыхъ адсорбцій).

М. А. Ракузина и Ек. М. Браудо.

Большинство процессовъ адсорбцій относится къ обратимымъ. Къ необратимымъ приходится отнести почти исключительно процессы, происходящіе при крашеніи тканей.

Въ прошломъ году этотъ классъ явленій обогатился еще однимъ наблюденіемъ Л. Г. Гурвича [1]), заключающимся въ томъ, что флоридинъ (Al, Mg — гидросиликатъ) при обыкновенной температурѣ адсорбируетъ необратимо болѣе 6% нафтеновыхъ кислотъ изъ ихъ раствора въ бензинѣ.

Въ настоящей статьѣ мы хотимъ указать на аналогичное отношеніе Al_2O_3 къ водному раствору пепсина.

Однимъ изъ насъ [2]) установлено правое вращеніе растворовъ пепсина и ихъ способность адсорбироваться глиноземомъ.

Эти свойства характерны не только сами по себѣ, но и по отношенію къ инактивному и не адсорбируемому трипсину [3]) и вращающимъ влѣво (за рѣдкими исключеніями) бѣлковымъ веществамъ. Является несомнѣнно интереснымъ прослѣдить адсорбцію пепсина количественно, и прослѣдить, относится ли этотъ процессъ къ обратимымъ или необратимымъ.

Съ этой цѣлью водный растворъ пепсина обрабатывался Al_2O_3; Al_2O_3 былъ взятъ 10% по отношенію жидкости, и настаивался 24 ч. при обыкновенной температурѣ, послѣ чего жидкость сливалась съ осадка, и была вторично (послѣ центрофугированія) обработана глиноземомъ тѣмъ же способомъ.

Дѣйствіе обѣихъ адсорбцій выражается въ слѣдующихъ данныхъ:

Свойства раствора.	До адсорбціи.	Послѣ I-ой адсорбціи.	Послѣ II-ой адсорбціи.
$D_{15°}$	1,0222	1,0215	1,0217
C	5	$C_1 = 4,4$	$C_2 = 4,4$
α	+ 3°,4	+ 3°,0	+ 3°,0
$[\alpha]_D$	+ 68°,0	+ 68°,1	+ 68°,1
l	1	1	1
реакція	слабо кислая	нейтральная.	нейтральная.

[1]) Zeit. phys. Chem., *1914*, 323.

[2]) Ж. Р. Х. О., *1915*, 141—143.

[3]) Работа въ печати.

Примѣчаніе. Микроструктура пепсина: — аморфная масса съ вкрапленными кристаллами.

Такимъ образомъ ясно, что однократная адсорбція растворовъ пепсина глиноземомъ является количественно исчерпывающей.

Легко вычислить количество пепсина, задержаннаго[1]) въ глиноземѣ въ граммахъ и въ $^0/_0{}^0/_0$ по отношенію къ содержащемуся въ растворѣ пепсину.

$$x = \frac{100(C - C_1)}{100 - C_1} = 0{,}62.,$$

что составляетъ $12{,}4^0/_0$, такъ какъ $C = 5$, а $C_1 = 4{,}4$.

$[\alpha]_D$ пепсина, задержаннаго въ глиноземѣ (y) вычисляется такъ:

$$0{,}62\ y + 4{,}38 \times (+68) = 5 \times (+68), \text{ откуда}$$

$$y = [\alpha]_D = +68^\circ.$$

Ясно, что въ данномъ случаѣ мы имѣемъ дѣло (въ отличіе отъ куринаго бѣлка) съ адсорбціей безъ расщепленія.

Остается выяснить обратимость процесса.

Съ этой цѣлью осадокъ Al_2O_3 отъ I адсорбціи (въ холщевомъ мѣшечкѣ) тщательно отжимался въ тискахъ (1—2 часа), и затѣмъ послѣ того, какъ проба его не оставляла слѣдовъ сырости на фильтровальной бумагѣ, встряхивался съ 10-ти кратнымъ количествомъ воды въ теченіе 1-го часа. Не смотря на легкую растворимость пепсина, вода оказалась инактивной, и реакція ея нейтральной, удѣльный вѣсъ ея не измѣнился, и при выпариваніи ея сухого остатка не оказалось.

Второй разъ Al_2O_3 малыми порціями промывался въ теплой водѣ (60°) на вакуумъ-фильтрѣ 10-ти кратнымъ количествомъ воды (4 гр. Al_2O_3 и 40 куб. сант. H_2O), при чемъ, какъ и въ первый разъ, въ отфильтрованной водѣ не удалось обнаружить слѣдовъ пепсина.

Такимъ образомъ, адсорбція пепсина изъ воднаго раствора глиноземомъ — процессъ необратимый.

Петроградъ.
20 апрѣля 1915 г.

---

[1]) Въ вышеуказанныхъ условіяхъ.

Изъ химической лабораторіи О-ва „Мазутъ".

О вращательной способности водныхъ растворовъ альбуминъ-пептона и ихъ адсорбціи глиноземомъ [1]).

(Къ характеристикѣ необратимыхъ адсорбцій).

М. К. Ракузина и Ек. Макс. Браудо.

I. Объ удѣльномъ вращеніи альбуминъ-пептона.

Браильсфордъ Робертсонъ [2]) приводитъ рядъ оптическихъ данныхъ: Боркеля—о пепсинпептонѣ изъ фибрина, Шермесера—о пепсинпептонѣ изъ глутина, Мюллера,—объ α- и β-антипептонахъ, Зигфрида объ α-анти-пептонѣ изъ пептона Витте, и Крюгера объ антипептонѣ изъ желатины.

Изъ прежнихъ данныхъ слѣдуетъ упомянуть цифру Горбачевскаго [3]) объ эластинъ-пептонѣ, а также данныя Kühne и Chittender'a, о прото-дейтеро-и гетероальбумозахъ (пептонахъ) [4]).

Такимъ образомъ, вращательная способность альбуминъ-пептона [5]) опредѣляется нами впервые, и выражается въ слѣдующихъ цифрахъ

$$[\alpha] = -95{,}24(H_2O,\ \alpha = -2{,}0;\ l = 1;\ c = 2{,}1).$$

II. Объ адсорбціи альбуминъ-пептона глиноземомъ.

Исходя изъ того соображенія, что яичный бѣлокъ расщепляется глиноземомъ количественно [6]) на альбуминъ I — въ растворѣ, $[\alpha]_D = -32{,}^\circ 6$ и на альбуминъ II — въ глиноземѣ, $[\alpha]_D = -56{,}^\circ 0$ можно было предположить, что и альбуминъ-пептонъ способенъ къ расщепленію на пептонъ I и пептонъ II, соотвѣтственно упомянутымъ двумъ альбуминамъ.

---

[1]) Ст. III. „Объ оптическихъ и нѣкоторыхъ другихъ свойствахъ бѣлковыхъ веществъ".

[2]) Br. Robertson. Die physik. Ch. d. Proteine (Dresden. *1912*), 311—315.

[3]) Landolt. Das optische Drehungsverm. org. Subst. (Braunschweig. *1898*), 634.

[4]) Landolt., 632.

[5]) Препаратъ Об-ва „Фармаконъ" въ Петроградѣ.

[6]) Статья въ печати.

Опытъ адсорбціи воднаго раствора альбуминъ-пептона глиноземомъ это предположеніе вполнѣ подтвердилъ, какъ это видно изъ нижеслѣдующихъ цифръ:

Данныя.	До адсорбціи.	Послѣ I-ой адсорбціи.	Послѣ II-ой адсорбціи.	Примѣчаніе.
α	$-2°,0$	$-1°,2$	$-1°,2$	Адсорбц. велась встряхиваніемъ раствора альбум.-пептона съ 10% глинозема въ теченіе 1 ч. въ мѣшалкѣ съ турбиной при обыкнов. темп.
C	$C=2,1$	$C_1=1,6$	$C_2=1,6$	
l	1	1	1	
$[\alpha]_D$	$-95°,24$	$-75°,0$	$-75°,0$	
Реакція	слабо щелочн.	нейтральная	нейтральная	

Примѣчаніе. Микроструктура (1 : 40) альбуминъ-пептона указываетъ на ясное его аморфное строеніе.

Ясно, что первая адсорбція альбуминъ-пептона глиноземомъ является количественно исчерпывающей, и что остающійся въ растворѣ пептонъ I обладаетъ $[\alpha]_D = -75,°0$ вмѣсто перноначальнаго $[\alpha)_D = -95,°24$.

Не трудно вычислить количество (X) въ граммахъ пептона II, оставшагося въ глиноземѣ, а также его $[\alpha]_D$.

$$X = \frac{100(C-C_1)}{100-C_1} = \frac{50}{98,4} = 0,5081 \text{ гр.} = 24,19\%$$

на 2,1 гр. пептона, взятаго въ работу.

Поэтому:

$$24,19 \text{ гр.} + 75,81(-75) = 100 \,.\, (-95,24).$$

откуда $y = [\alpha]_D = -156°,68$.

Это величина удѣльнаго вращенія для пептона II, поглощеннаго глиноземомъ.

III. О необратимости адсорбціи альбуминъ-пептона глиноземомъ.

И эта адсорбція, какъ и глиноземная адсорбція пепсина [1]), относится къ числу столь рѣдкихъ необратимыхъ адсорбцій.

Осадокъ Al_2O_3 послѣ I адсорбціи въ холщевомъ мѣшечкѣ тщательно отжимался въ тискахъ, пока не переставалъ давать слѣдовъ сырости на фильтровальной бумагѣ, послѣ чего кипятился съ 10-ти-кратнымъ количествомъ воды 1 часъ на водяной банѣ. Вода оказалась нейтральной, инактивной, и не дала сухаго остатка при выпариваніи на часовомъ стеклѣ.

---

[1]) Работа въ печати.

Навѣска = 1,4800 гр.
Вѣсъ час. стекла до выпар. 22,3166 гр.
„ „ „ послѣ „ 22,3167 гр.

IV. Заключеніе.

И такъ предъ нами второй случай въ химіи бѣлковъ и пептонизирующихъ ферментовъ, когда мы имѣемъ предъ собою: 1) адсорбцію съ расщепленіемъ, 2) адсорбцію необратимую.

Какъ и при яичномъ бѣлкѣ, мы видимъ, что $[\alpha]_D$ адсорбируемаго компонента больше $[\alpha]_D$ не адсорбируемаго (растворимаго) компонента.

Далѣе интересно, что $[\alpha]_D$ альбуминъ-пептоновъ больше $[\alpha]_D$ соотвѣтствующихъ альбуминовъ.

Аналогичное явленіе наблюдалъ Панормовъ [1]), а именно, что діализаты альбуминовъ на слабые растворы HCl, HBr, щавелевой кислоты, H_2SO_4, CCl_3COOH и лимонной кисл. (ацидальбумины) при нагрѣваніи въ запаянной трубѣ на 100° имѣютъ $[\alpha]_D$ больше, чѣмъ безъ нагрѣванія. Надо полагать, что во всѣхъ упомянутыхъ случаяхъ происходитъ пептонизація альбуминовъ, а можетъ быть, даже образуются продукты, близкіе къ искусственнымъ катализатамъ Н. Д. Зелинскаго.

Въ этомъ отношеніи является интереснымъ продолжить опыты Панормова.

Петроградъ.
22 апрѣля 1915 г.

Изъ химической лабораторіи О-ва „Мазутъ".

О вращательной способности казеинатовъ щелочныхъ металловъ [2]).

М. А. Ракузина и Р. С. Логуновой.

Вращательной способностью альбуминатовъ вообще, и въ частности казеинатовъ, интересовался еще первый изслѣдователь оптической дѣятельности протеиновъ, — Гоппе-Зейлеръ, въ 1864 г. [3]).

---

[1]) Ж. Р. Х. О., *1895*, 158—177.

[2]) Ст. IV. „Объ оптическихъ и нѣкоторыхъ другихъ свойствахъ бѣлковыхъ веществъ".

[3]) Landolt. Das opt. Drehungsverml. org. Verb. *(1898)*, 633.

Вотъ данныя Гоппе-Зейлера, полученныя имъ при обработкѣ альбуминовъ концентрированнымъ растворомъ *KOH*:

	$[\alpha]_D$
Альбуминатъ серумъ-альбумина	— 86°
„ несвернут. яичн. бѣлка	— 47°
„ свернут. „ „	— 58°,5

Для казеина имъ получены слѣдующія цифры:

	$[\alpha]_D$
Казеинъ + концентрирован. KOH	— 91°
„ + очень мало NaOH	— 76°

Причемъ первая цифра мѣняется въ зависимости отъ количества и концентраціи щелочи.

Приготовленіе альбуминатовъ связано съ весьма большими трудностями, чѣмъ, вѣроятно, и объясняется высокая цѣна продажнаго „алькали-альбумината“.

Этимъ же объясняется и то, что до послѣднихъ лѣтъ свойства этихъ веществъ не были изучены. Въ литературѣ имѣется только одна цифра Масса, для „алькали-альбумозы“ (пептона) яичнаго бѣлка [1]), а именно: $[\alpha]_D = - 49°,4$. Только въ послѣдніе годы, Осборну, а затѣмъ Робертсону удалось добыть казеинаты щелочныхъ и щелочно-земельныхъ металловъ въ чистомъ видѣ и изучить ихъ физическія и химическія свойства. При этомъ они исходили изъ казеина Гаммарстена, подвергнутаго спеціальной очисткѣ [2]).

Этотъ очищенный по Робертсону казеинъ представляетъ собой опредѣленный химическій индивидуумъ, со вполнѣ опредѣленными стехіометрическими отношеніями къ основаніямъ, кислотамъ и т. д.

Такъ какъ Гоппе-Зейлеръ не имѣлъ въ своихъ рукахъ, ни чистаго казеина, ни чистыхъ казеинатовъ, то онъ былъ лишенъ возможности точно опредѣлить вращательную способность казеинатовъ.

Въ виду легкой растворимости казеинатовъ щелочныхъ металловъ въ водѣ мы рѣшили опредѣлить и $[\alpha]_D$ въ водномъ растворѣ. Казеинатъ NH_4 мы готовили слѣдующимъ образомъ: на 1 гр. казеина мы брали 8 куб. сант. $^1/_{10}$ норм.

---

[1]) Br. Robertson. Die physik. Ch. der Proteine (Dresden. *1912*), 311—315.

[2]) Бр. Робертсонъ. Бѣлковыя вещества. Перев. Н. Д. Зелинскаго (СПБ., *1913*), стр. 17.

раствора NH_3 [1]) и смѣсь нагрѣвали въ герметической бутылкѣ (подъ давленіемъ), въ теченіе 1 часа на водяной банѣ. Получилась клейкая жидкость, нейтральная по отношенію къ фенолъ-фталеину.

Ни самая жидкость, ни ея разбавленные растворы не пропускаютъ поляризованнаго луча.

Казеинаты Li, Na и K приготовлены кипяченіемъ въ открытомъ сосудѣ на водяной банѣ $^1/_{10}$ норм. растворовъ щелочей съ казеиномъ въ отношеніи 8 куб. сант. на каждый граммъ казеина. Получились такія же клейкія непрозрачныя жидкости, какъ и при казеинатѣ NH_4, и также нейтральныя на фенолъфталеинъ.

Дальнѣйшая очистка казеинатовъ основана на томъ замѣчательномъ, открытомъ Робертсономъ, свойствѣ, что растворы казеинатовъ щелочныхъ металловъ, въ отличіе отъ щелочно-земельныхъ металловъ, проходятъ черезъ пористую глиняную перегородку (напр. фильтръ Пукаля и т. д.). Полученные такимъ образомъ чистые безцвѣтные растворы казеинатовъ [2]) щелочныхъ металловъ дали слѣдующія величины $[\alpha]_D$:

Казеинаты.	l дц.	C	α	$[\alpha]_D$	Раствори-тель.
Li	1	0,35	— 0°,4	— 114°,28	вода
NH_4	„	0,77	— 1	— 129°,85	„
Na	„	0,41	— 0°,6	— 145°,36	„
K	„	0,83	— 1°,3	— 156°,62	„
„	0,5	0,83	— 0°,65	— 156°,62	„

Такимъ образомъ, мы пришли къ неожиданному заключенію, что вращательная способность казеинатовъ щелочныхъ металловъ растетъ съ атомнымъ вѣсомъ металла.

Въ виду чисто конститутивнаго характера $[\alpha]_D$ и въ виду того, что пока въ органической химіи извѣстенъ только одинъ аналогичный, необъяснимый случай, а именно вращательная способность нефтяныхъ фракцій, возрастающая съ удѣльнымъ вѣсомъ и т. д., мы рѣшили произвести аналогичныя наблюденія пока надъ солями аспарагиновой кислоты, лейцина и тирозина, — къ каковой работѣ мы и приступили.

Петроградъ.
24 апрѣля 1915 г.

---

[1]) Этотъ титръ установленъ, впервые, Робертсономъ.

[2]) Если черезъ свѣжій фильтръ Пукаля не пропускать сначала горячей воды, то жидкости могутъ получаться слегка окрашенными.

Изъ физико-химической лабораторіи Кіевскаго Политехническаго Института.

Термическій анализъ системы: диметилпиронъ-трихлоруксусная кислота.

В. А. Плотникова.

Термическій анализъ системы: „диметилпиронъ и трихлоруксусная кислота“ кромѣ обычныхъ затрудненій: осмоленія и переохлажденія усложняется еще возгонкой диметилпирона и разложеніемъ смѣси съ выдѣленіемъ CO_2. Выдѣленіе пузырьковъ газа и возгонка наблюдаются для смѣсей, содержащихъ болѣе 50% диметилпирона, вслѣдствіе чего на соотвѣтствующей части кривой нѣкоторыя точки удалось установить лишь приблизительно. Переохлажденіе достигало иногда 10°. Осмоленіе было весьма значительно, особенно для смѣсей съ большимъ содержаніемъ диметилпирона. Точности измѣреній мѣшала также чрезвычайно большая вязкость, наблюдавшаяся при 40—50% диметилпирона; для этихъ же концентрацій наблюдалось и наибольшее переохлажденіе. Трихлоруксусная кислота разлагается даже отъ слѣдовъ влаги, вслѣдствіе чего были приняты, всѣ мѣры для удаленія влаги.

Химическія соединенія, соотвѣтствующія дистектическимъ точкамъ, были получены мною ранѣе кристаллизаціей изъ различныхъ растворителей; вслѣдствіе разлагаемости этихъ соединеній температуры застыванія смѣсей, соотвѣтствующихъ дистектикамъ, оказались градуса на 3 ниже температуръ плавленія, найденныхъ обычнымъ способомъ при нагрѣваніи кристалликовъ въ запаянномъ капиллярѣ.

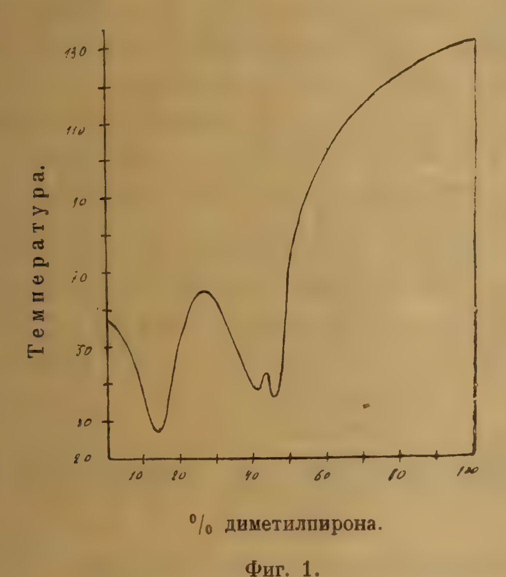
Въ виду перечисленныхъ выше различныхъ затрудненій ошибка въ опредѣленіи температуры застыванія можетъ достигать нѣсколькихъ градусовъ.

Тѣмъ не менѣе, результаты 120 опытовъ, произведенныхъ еще въ 1911 г. подъ моимъ наблюденіемъ студентомъ М. Давыдовымъ, и 38 опытовъ произведенныхъ въ послѣднее время при участіи студента Станислава Добровольскаго, совершенно опредѣленно указываютъ на существованіе трехъ эвтектическихъ и двухъ дистектическихъ точекъ.

Дистектическія точки по составу вполнѣ точно соотвѣтствуютъ

двумъ изслѣдованнымъ мною ранѣе химическимъ соединеніямъ диметилпирона съ трихлоруксусной кислотой: однокислотному $C_7H_8O_2 . CCl_3CO_2H$ и двукислотному $C_7H_8O_2 . 2CCl_3CO_2H$. Первое содержитъ 43,15% диметилпирона, второе 27,5%. Три эвтектики найдены при слѣдующихъ температурахъ и процентн. содержаніи диметилпирона: I) 22° и $14^1/_2$%; II) 38° и $42^1/_2$%; III) 36° и $44^1/_2$%.

Трихлоруксусная кислота послѣ продолжительнаго высушиванія надъ фосфорнымъ ангидридомъ плавится при 57°; диметилпиронъ при $131^1/_2$°.



% диметилпирона.

Фиг. 1.

Прилагаемая ниже таблица содержитъ результаты 38 наблюденій, произведенныхъ съ электромагнитной мѣшалкой; какъ въ таблицѣ, такъ и на діаграммѣ (фиг. 1) % означаютъ вѣсовое содержаніе диметилпирона [1]).

Такимъ образомъ, данныя термическаго анализа находятся въ полномъ согласіи какъ съ предложенными мною координатными формулами, такъ и съ результатами опредѣленій электропроводности и молекулярнаго вѣса [2]).

---

[1]) Кривая съ молекулярными % помѣщена въ описаніи той же работы, напечатанномъ въ „Извѣстіяхъ Кіевск. Политехн. Института", за 1911 годъ, стр. 309.

[2]) См. предыдущее сообщеніе. Ж. Р. Х. О., **47** *(1915)*.

%	t°	%	t°	%	t°
0	56,8	26,5	64,4	49	54,2
3,2	54,0	28,5	63,8	50	78,1
6,7	49	30,4	61,2	54	89,1
8,2	43,8	33,8	54,0	55,9	93,1
8,9	41,7	37,7	48,0	60	99,4
9,5	39,7	40,6	40,0	65	107,0
10,3	37,2	41,2	38,8	70	113,0
11,8	30,8	42,1	37,7	75,1	118,0
13	27,1	43	42,9	80	121,7
16,7	34,7	43,5	41,5	85	124,6
19	47	44	37,9	90	127,5
21,5	56,5	45	36,8	100	131,5
23,8	61,4	47,7	42,3	—	—

Выводъ.

Діаграмма, полученная для системы [диметилпиронъ-трихлоруксусная кислота] на основаніи опредѣленій температуръ плавленія при различномъ составѣ, показываетъ, что диметилпиронъ и трихлоруксусная кислота образуютъ два химическихъ соединенія:

$$C_7H_8O_2 \,.\, CCl_3CO_2H \text{ и } C_7H_8O_2 \,.\, 2Cll_3CO_2H.$$

Изъ физико-химической лабораторіи Рижскаго Политехническаго Института.

Скорость растворенія металловъ.

М. Центнершвера [1]).

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ.

Обзоръ литературы.

I. Первые опыты надъ скоростью растворенія металловъ.

Прошло почти столѣтіе съ тѣхъ поръ, какъ Венцель [2]) въ своемъ „ученіи о химическомъ сродствѣ“ описалъ первые количественные опыты, пока вопросъ о скорости

[1]) Доложено въ засѣданіи Русско-Физико-Химич. Общества, 5 декабря 1913 г.: Ж. Р. Х. О, **45**, 2067 *(1913)*.

[2]) C. F. Wenzel. Lehre von der Verwandtschaft der Körper. Дрезденъ, *1777*, стр. 28.

растворенія металловъ въ кислотахъ былъ снова подвергнутъ количественному изслѣдованію. Между тѣмъ были сдѣланы отдѣльныя наблюденія, которыя доказали, что этотъ вопросъ гораздо сложнѣе, нежели это могло бы показаться на первый взглядъ [1]). Такъ де ла Ривъ указалъ въ 1830 году на нѣкоторыя особенности при раствореніи цинка [2]). Изучая дѣйствія гальваническихъ цѣпей, этотъ изслѣдователь нашелъ, что химически чистый (перегнанный) цинкъ почти совершенно не растворяется въ слабой сѣрной кислотѣ, между тѣмъ какъ продажный нечистый цинкъ бурно реагируетъ съ той же кислотой, выдѣляя водородъ. Послѣ этого онъ приготовилъ сплавы чистаго цинка съ оловомъ, свинцомъ, мѣдью и желѣзомъ и убѣдился въ томъ, что каждый изъ упомянутыхъ металловъ увеличиваетъ способность цинка къ реакціи. Наибольшее вліяніе оказывало желѣзо, за нимъ слѣдовали мѣдь, свинецъ и олово, послѣднее вліяло слабѣе другихъ металловъ.

Къ объясненію этихъ своеобразныхъ явленій мы еще вернемся въ связи съ нѣкоторыми болѣе новыми работами (см. отдѣлъ 4); здѣсь же укажемъ еще на нѣсколько фактовъ, стоящихъ въ рѣзкомъ противорѣчіи съ общими законами химической кинетики: факты эти были замѣчены уже де ла Ривомъ.

Какъ при чистомъ, такъ и при продажномъ цинкѣ наблюдается, что выдѣленіе газа въ первое время послѣ погруженія металла въ кислоту происходитъ очень медленно; скорость

---

[1]) Grove. C. R., **8**, 1023 *(1839)*; v. d. Vliet. Pogg. Ann., **48**, 315 *(1839)*; Millon. C. R., **21**, 37 *(1845)*; Barresvil. C. R., **21**, 292 *(1845)*; Mahier. Journ. de chim. médic., **9**, 75 *(1833)*; Berzelius Jahresber, **24**, 132 *(1845)*; Barbot. Journ. de chim. médic., **17**, 655 *(1841)* (приведено по Боллею); Percy. Metallurgie, **1**, 486, Hannover, *1862*; Bolley. Lieb. Ann., **95**, 294 *(1855)*; Journ. prakt. Chem., **66**, 451 *(1855)*; Begemann. Mittel. d. hannover Gewerbe-Vereins, *1856*, 277 (приведено по Percy. Metallurgie, **1**, 486, Hannover, *1862*); d'Almeida. Mém. de l'Acad. des Sciences de l'Institut, **33**, 58 *(1861)*; Kopps Jahresber, *1861*, **274**; C. R., **68**, 442 *(1869)*; F. Crace-Calvert u. Johnson. Journ. Chem. Soc. [2], **1**, 66 *(1863)*; C. R., **56**, 140 *(1863)*; Journ. prakt. Chem., **91**, 183 *(1864)*; Journ. Chem. Soc. [2], **4**, 434 *(1866)*; Zeit. Chem., **9**, 744 *(1866)*; L. Cailletet. C. R., **68**, 395, 723 *(1869)*; Berthelot. C. R., **68**, 536 *(1869)*; J. W. Guning. Ber., **3**, 19 *(1870)*; Deville. C. R., **70**, 20, 550 *(1870)*; Hurter. Chem. News., **22**, 193 *(1870)*; Gladstone и Tribe. Ber., **5**, 299, 814 *(1871)*; Lunge. Ber., **9**, 1315 *(1876)*; Snyders. Ber., **11**, 936 *(1878)*; Weber. Dingl. Polyt. Journ., **232**, 153, 264 *(1879)*; ср. также: Abegg. Handbuch d. anorg. Chemie, **2**, II, 317; статья Друккера, о цинкѣ. Работы, опубликованныя послѣ 1880 г., приведены ниже.

[2]) A. de la Rive. Ann. Chim. Phys., **43**, 425 *(1830)*.

реакціи увеличивается постепенно, потомъ достигаетъ максимума и послѣ этого постепенно убываетъ.

Третій замѣчательный фактъ обнаруживается при сравненіи дѣйствій кислотъ различныхъ концентрацій на одинъ кусокъ цинка: „Il résulte des expériences, qui précédent, que la solution acide, qui donne naissance, par son action sur le zinc de commerce, à la plus grande quantité de gaz hydrogène dans un certain temps, est la solution No. 3, c'ést-à-dire, celle qui renferme en poids, trente parties d'acide sulfurique et soixante-dix parties d'eau". На основаніи собственныхъ измѣреній авторъ убѣдился въ томъ, что та смѣсь сѣрной кислоты съ водой, которая растворяетъ цинкъ скорѣе, нежели другія смѣси, проводитъ также электрическій токъ наилучшимъ образомъ. Новѣйшая теорія диссоціаціи очень просто объясняетъ это явленіе.

2. Изслѣдованія химическаго сродства Гульдберга и Вааге.

Въ своихъ классическихъ „Изслѣдованіяхъ химическихъ сродствъ" оба норвежскіе изслѣдователя опубликовали многочисленныя измѣренія скоростей растворенія цинка, магнія, аллюминія и желѣза [1]). Опыты производились надъ различными кислотами, которыя изслѣдовались при различныхъ концентраціяхъ и температурахъ. Вліяніе различныхъ примѣсей также было принято во вниманіе.

Слѣдуетъ указать, какъ на самый интересный результатъ, на то, что скорость растворенія въ началѣ реакціи сильно возрастаетъ. Черезъ нѣкоторое время она достигаетъ максимума и потомъ убываетъ до нуля. Для нагляднаго подтвержденія этого факта мы приводимъ въ таблицѣ 1 два опыта. Въ первомъ столбцѣ (подъ t) дано время отъ начала реакціи, во второмъ столбцѣ (подъ v) — объемъ выдѣлившагося газа и въ третьемъ столбцѣ $\left(\text{подъ } \frac{\Delta v}{\Delta t}\right)$ — скорость растворенія между двумя послѣдовательными измѣреніями.

---

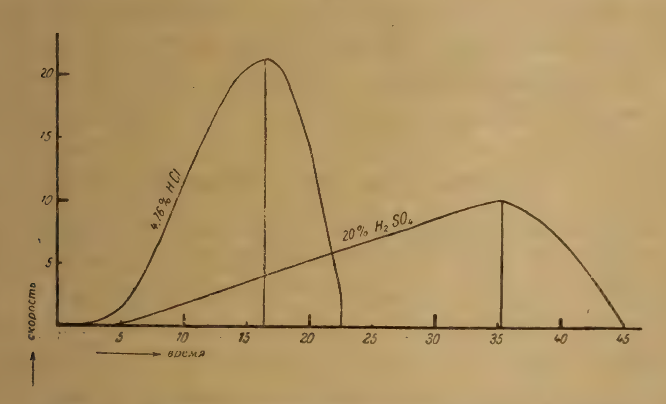
[1]) M. Guldberg et P. Waage. Études sur les affinités chimiques S. 23, Programme de l'Université pour le 1-er Sem. *1867*. Christiania *1867*. Нѣмецкое изданіе: R. Abegg. Ostwalds Klassiker d. exakten Wissenschaften. Nr. 104. Лейпцигъ *1899*, стр. 47.

Таблица[1]) 1.

Скорость растворенія цинка по Гульдбергу и Вааге [2])

Zn+250 куб. сант. HCl 4,76%-ой. (Серія № 1). Zn+100 куб. сант. H_2SO_4 20%-ой. (Серія № 11а).

t	v	$\frac{\Delta v}{\Delta t}$	t	v	$\frac{\Delta v}{\Delta t}$
мин.	куб. сант.		мин.	куб. сант.	
5	1,3	0,26	2	0,1	0,05
9	7,5	1,55	4	1,4	0,65
14	23,9	3,28	6	6,7	2,65
20	55,2	5,22	8	19,4	6,35
25	89,3	6,82	10	42,0	11,30
30	132,9	8,72	12	73,2	15,60
35	183,2	10,06	14	111,9	19,35
40	218,4	7,04	16	154,3	21,20
			18	194,0	19,85
			20	221,7	13,85
			22	230,3	4,30



Фиг. 1. Скорость растворенія цинка въ HCl и H_2SO_4 по Гульдбергу и Вааге.

Результаты таблицы I представлены графически въ діаграммѣ на фиг. I. Изъ этой діаграммы видно, что скорость растворенія медленно возрастаетъ, достигаетъ максимальной величины послѣ 16 минутъ

[1]) Принимая во вниманіе размѣры статьи, таблицы сильно сокращены.

[2]) Ученіе о химическомъ сродствѣ, стр. 52 и 57.

(или 35′) и потомъ быстро падаетъ до нуля. Въ большинствѣ случаевъ максимальная скорость была достигнута послѣ того, какъ было израсходовано больше половины (около 55%) кислоты. Изъ данныхъ въ оригинальномъ трудѣ таблицъ (содержащихъ важныя указанія для дальнѣйшихъ изслѣдованій) видно, что скорость растворенія металловъ въ кислотахъ быстро возрастаетъ какъ съ концентраціей, такъ и съ температурой, причемъ скорость растворенія увеличивается больше, чѣмъ пропорціонально концентраціи (что, вѣроятно, отчасти вызывается теплотой реакціи). Для цинка и 7,1%-ой соляной кислоты было найдено слѣдующее соотношеніе между средними скоростями реакціи при 35°, 18° и 0°:

$$v_{35} : v_{18} : v_0 = 7 : 4{,}5 : 2{,}4.$$

Изъ изслѣдованныхъ металловъ быстрѣе всего растворяется магній, затѣмъ слѣдуютъ цинкъ и алюминій; желѣзо растворяется медленнѣе всего. Въ 9,5%-ой соляной кислотѣ было найдено слѣдующее соотношеніе между средними скоростями четырехъ названныхъ металловъ:

$$Fe : Al : Zn : Mg = 1 : 30 : 70 : 2220.$$

Было также изслѣдовано каталитическое вліяніе нѣкоторыхъ тѣлъ. Скорость реакціи увеличивается отъ прибавленія хлористаго аммонія, отъ прибавленія же хлористаго цинка, сѣрнокислаго цинка, уксуснокислаго натрія и свободной уксусной кислоты — реакція замедляется.

3. Опыты Богускаго и Каяндера.

Эти опыты, произведенные въ лабораторіи Менделѣева, замѣчательны для того времени вслѣдствіе важности своихъ выводовъ.

Богускій употреблялъ для своихъ изслѣдованій цинкъ, алюминій и кадмій, но опыты его давали противорѣчивые результаты, вслѣдствіе разницы въ структурѣ металловъ [1]). Эти неудачи побудили Богускаго выбрать болѣе подходящій матеріалъ для изслѣдованія неоднородныхъ реакцій, а таковой былъ найденъ въ каррарскомъ мраморѣ. На примѣрѣ дѣйствія кислотъ на мраморъ, Богускій открылъ тотъ законъ, который впослѣдствіи оказался приложимымъ ко всѣмъ неоднороднымъ системамъ [2]).

---

[1]) J. J. Boguski. Kosmos, **1**, 538 *(1876)*.

[2]) J. J. Boguski. Kosmos, **1**, 575 *(1876)*; Ber., **9**, 1646 *(1876)*; cp. также: W. Spring. Bull. Soc. chim. [2], **47**, 927 *(1887)*; Zeit. phys. Chem., **1**, 209 *(1887)*.

Скорость растворенія оказалась пропорціональной: 1) поверхности твердой фазы, 2) концентраціи кислоты. Обозначимъ начальную концентрацію кислоты черезъ C (въ граммъ-эквивалентахъ, въ литрѣ), количество кислоты израсходованной на раствореніе мрамора за время t — черезъ x и поверхность мрамора черезъ F, тогда законъ Богускаго выразится слѣдующимъ ур-іемъ:

$$\frac{dx}{dt} = KF(C-x) \qquad (1)$$

Послѣ интегрированія мы получимъ константу скорости по ур-ію:

$$k = \frac{2,303}{Ft} \log \frac{C}{C-x}$$

Если сравнить между собой коэффиціенты дѣйствія сильныхъ минеральныхъ кислотъ (соляной, бромистоводородной и азотной), то видно, что всѣ сильныя кислоты, взятыя въ эквимолекулярныхъ концентраціяхъ, растворяютъ мраморъ съ одинаковой скоростью [1]).

Позднѣе Каяндеръ возобновилъ изслѣдованіе скорости растворенія металловъ на примѣрѣ магнія, который вслѣдствіе своей большой способности къ реакціи представляетъ очень подходящій матеріалъ для подобныхъ опытовъ [2]). Такъ какъ основной законъ кинетики не могъ быть подтвержденъ для магнія, то Каяндеръ ограничился изслѣдованіемъ начальнаго періода реакціи. Помимо вліянія оказываемаго на скорость растворенія магнія временемъ, концентраціей и природой кислоты, обширная работа Каяндера принимаетъ также во вниманіе дѣйствіе нейтральныхъ солей и среды. Особый интересъ пріобрѣтаютъ съ точки зрѣнія теоріи іоновъ указанія на тѣсную связь скорости растворенія съ внутреннимъ треніемъ, скоростью диффузіи и электропроводностью растворовъ. Къ содержанію этой работы мы еще вернемся въ дальнѣйшемъ. Таблица 2 и фиг. 2 наглядно показываютъ намъ параллелизмъ между скоростью растворенія и электропроводностью для растворовъ уксусной кислоты различныхъ концентрацій.

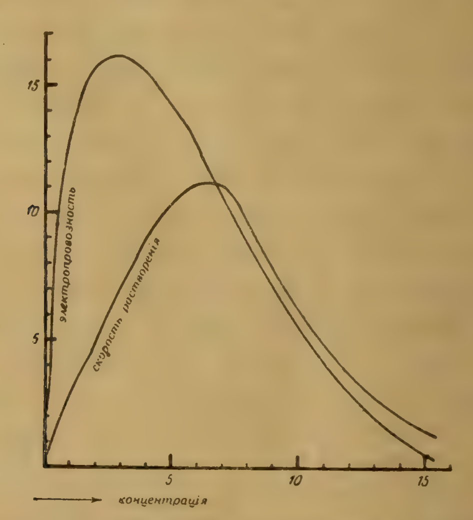
---

[1]) І. Богускій и Н. Каяндеръ. Kosmos, **1**, 587 *(1876)*; Ber., **10**, 34 *(1877)*.

[2]) Н. Каяндеръ. Ж. Р. Х. О., **13**, 246, 331, 457 *(1881)*; Ber., **14**, 2053, 2387, 2677 *(1881)*.

Таблица 2.

Концентрація уксусной кислоты въ $\frac{\text{г. эквивал.}}{\text{литръ}} = m$	Скорость растворенія Mg въ миллигр. въ сек. на 1 дм[1]) $= P$.	Удѣльная электро-проводность при $18^{\circ} = K_{18} \times 10^{4}$ [2]).
0,238	0,0009	7,0
0,460	0,0013	9,0
0,921	0,0022	12,5
1,857	0,0035	15,6
2,476	0,0035	**16,1** Макс.
3,714	0,0088	15,8
5,000	0,0101	14,2
6,713	**0,0112** Макс.	11,3
8,730	0,0082	7,5
10,270	0,0060	5,1
12,460	0,0032	2,3
15,413	0,0013	0,35



Фиг. 2. Скорость растворенія Mg въ CH_3COOH въ зависимости отъ концентраціи по Каяндеру.

---

[1]) Н. Каяндеръ. Ж. Р. Х. О., **13**, 462 *(1881)*.

[2]) Kohlrausch u. Holborn. Leitvermögen d. Elektrolyte, стр. 155. Лейпцигъ, *1898*; Kohlrausch. Pogg. Ann., **159**, 233 *(1876)*.

По поводу этого параллелизма Каяндеръ высказываетъ слѣдующее мнѣніе, которое въ то время должно было произвести особенное впечатлѣніе [1]): „Много есть данныхъ за то представленіе, что между частицами многихъ тѣлъ, находящихся въ растворахъ, происходитъ постоянный обмѣнъ ихъ составныхъ частей [2]). Можно допустить, что въ безводныхъ жидкостяхъ (или вообще въ отсутствіи растворителя) такого обмѣна не происходитъ, за неимѣніемъ среды для его совершенія; каждая частица здѣсь является замкнутымъ цѣлымъ. Если мы предположимъ далѣе, что въ данномъ объемѣ раствора кислоты количество частицъ, получившихъ способность обмѣна (назовемъ ихъ хоть разомкнутыми частицами), пропорціонально количеству прибавленнаго растворителя и что реагируютъ легко только такія разомкнутыя частицы, то измѣненіе величинъ [3]) съ концентраціей сдѣлается, повидимому, понятнымъ. Это измѣненіе будетъ зависѣть, такимъ образомъ, не отъ измѣненія свойствъ даннаго количества частицъ кислоты, а отъ измѣненія числа частицъ, обладающихъ даннымъ свойствомъ“.

Послѣдняя статья Каяндера, помѣченная январемъ 1881 года [4]) является буревѣстникомъ той ломки взглядовъ на природу растворовъ, которая вслѣдъ затѣмъ была совершена совмѣстными усиліями Вантъ-Гоффа, Аррениуса, и Оствальда [5]).

4. Теорія мѣстныхъ токовъ.

Для объясненія того страннаго явленія, что чистый цинкъ очень трудно растворимъ въ разведенной сѣрной кислотѣ, между тѣмъ какъ нечистый цинкъ бурно съ ней реагируетъ [6]), де ла Ривъ выставилъ слѣдующую гипотезу [7]). Частицы примѣшаннаго

---

[1]) Н. Каяндеръ. Ж. Р. Х. О., **13**, 474 *(1881)*.

[2]) Clausius. Pogg. Ann., **101**, 338 *(1857)*; Long. Wied. Ann., **9** *(1880)*.

[3]) $\varepsilon = \frac{\text{Скорость растворенія.}}{\text{Концентрація кислоты.}}$

[4]) Особенный интересъ эти радикальныя воззрѣнія пріобрѣтаютъ для насъ тѣмъ, что онѣ были высказаны ученикомъ Менделѣева, тогда какъ Д. И. Менделѣевъ самъ до конца жизни оставался противникомъ теоріи электролитической диссоціаціи.

[5]) P. Walden. Lösungstheorien in ihrer geschichtlichen Aufeinaderfolge. Штутгартъ, *1910*.

[6]) Ср. выше.

[7]) A. de la Rive. Ann. Chim. Phys., **43**, 428 *(1830)*.

металла (напр. мѣди) образуютъ съ частицами цинка малые гальваническіе элементы, въ которыхъ цинкъ, какъ анодъ, переходитъ въ растворъ между тѣмъ какъ на постороннемъ металлѣ, какъ на катодѣ выдѣляется водородъ.

Теорія мѣстныхъ токовъ послужила исходнымъ пунктомъ обстоятельнаго изслѣдованія, произведеннаго Спрингомъ и ванъ-Аубелемъ [1]). Оба изслѣдователя употребляли для своихъ опытовъ сплавъ цинка съ 96%-ами свинца. Ихъ методъ изслѣдованія въ принципѣ напоминалъ методъ, употребленный Богускимъ [2]). Такъ же какъ и Гульдберъ и Вааге и Богускій, они различаютъ двѣ фазы реакціи. Въ теченіе первой фазы скорость растворенія возрастаетъ отъ нуля до максимума. Эта фаза носитъ названіе индукціоннаго періода растворенія [3]).

Въ послѣдующей фазѣ скорость реакціи падаетъ до нуля и остается при этомъ пропорціональной концентраціи свободной кислоты, — другими словами, скорость реакціи въ теченіе второй фазы слѣдуетъ закону растворенія Богускаго [4]). О причинѣ возрастанія скорости Спрингъ и ванъ-Аубель высказываются слѣдующимъ образомъ: „La période de l'induction est celle, pendant laquelle l'acide par une action lente, prépare à la surface du metal une infinite de couples électriques, en mettant á nu le plomb contenu en petite quantité dans le metal, qui a servi à nos experiences“ [5]). Изъ изслѣдованныхъ кислотъ самымъ энергичнымъ образомъ дѣйствовала бромистоводородная, далѣе слѣдовали хлористоводорная и іодистоводородная кислоты, которыя вліяли почти одинаково сильно. Въ сѣрной кислотѣ періодъ индукціи продолжается дольше всего, тогда какъ скорость растворенія показываетъ наименьшую величину.

Эриксонъ-Ауренъ произвелъ въ лабораторіи Сванте Арреніуса систематическое изслѣдованіе вліянія различныхъ факторовъ на скорость растворенія продажнаго цинка въ кислотахъ [6]). Цинкъ,

---

[1]) W. Spring et van Aubel. Ann. Chim. Phys. [6], **11**, 505 *(1887)*; Zeit. phys. Chem., **1**, 465 *(1887)*.

[2]) J. J. Boguski. Kosmos, **1**, 528 *(1876)*.

[3]) Понятіе о „химической индукціи“ введено въ науку Бунзеномъ и Роско: Pogg. Ann., **100**, 481 *(1857)*.

[4]) Ср. выше.

[5]) Spring et van Aubel. Ann. Chim. Phys. (6), **11**, 542 *(1887)*.

[6]) T. Ericson-Aurén. Bihang Vet. Akad. Handl., **22**, II, Nr. 4 *(1897)*; рефератъ въ Zeit. anorg. Chem., **18**, 83 *(1898)*; ср. также: Zeit. anorg. Chem., **27**, 209 *(1901)*.

подвергавшійся изслѣдованію, содержалъ 0,7% свинца и 0,13% желѣза. И на этомъ матеріалѣ періодъ индукціи ясно замѣтенъ въ началѣ растворенія. Продолжительность періода индукціи зависитъ не только отъ концентраціи кислоты, но она также очень чувствительна по отношенію къ посторонним веществамъ: отъ прибавленія неэлектролитовъ она увеличивается, между тѣмъ какъ соли значительно сокращаютъ періодъ индукціи.

Эриксонъ-Ауренъ и Пальмеръ попробовали дать математическую формулировку теоріи мѣстныхъ токовъ [1]). Теорія требуетъ, чтобы скорость растворенія была пропорціональна суммѣ силъ токовъ всѣхъ мѣстныхъ элементовъ, для которыхъ принимается слѣдующій типъ:

$$\mathrm{Zn}\ (\text{металл.})\ |\ \mathrm{Zn}^{\cdot\cdot} - \mathrm{H}^{\cdot}\ |\ (\mathrm{H}_2 + \mathrm{Pb}).$$

Электродвижущую силу этого элемента можно вычислить по теоріи Нернста, принимая во вниманіе добавочное напряженіе водорода на свинцѣ. Послѣднее равно по Каспари 0,64 вольта [2]). Для электродвижущей силы A элемента цинкъ-свинецъ получается тогда слѣдующая величина:

$$A = \frac{(0{,}77 - 0{,}64)2}{0{,}0576} = 4{,}51 \text{ вольта.}$$

Для скорости растворенія цинка изслѣдователи даютъ слѣд. формулу:

$$S = \frac{0{,}217k}{C}\left(A + 2\log C_{\mathrm{H}^{\cdot}} - \log C_{\mathrm{Zn}^{\cdot\cdot}}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

гдѣ:

k: электропроводность раствора (въ обратныхъ омахъ),
C: электрическая емкость системы,
A: (постоянная) электродвиж. сила мѣстнаго элемента,
C_{H} и C_{Zn} концентраціи свободныхъ іоновъ водорода и цинка.

Формула (3) была провѣрена Эриксонъ-Ауреномъ и Пальмеромъ на результатахъ измѣреній скорости растворенія, содержащаго свинецъ цинка въ соляной и сѣрной кислотахъ. Для соляной кислоты формула Эриксона и Пальмера даетъ довольно хорошее совпаденіе съ опытомъ; при сѣрной кислотѣ замѣчаются бо̀льшія

[1]) T. Ericson-Aurén и W. Palmaer. Zeit. phys. Chem., **39**, 1 *(1902)*; **45**, 182 *(1903)*; **56**, 689 *(1906)*.

[2]) Caspari. Zeit. phys. Chem., **30**, 89 *(1899)*.

отклоненія. Величина A въ сѣрной кислотѣ также не согласуется съ электродвижущей силой элемента цинкъ-свинецъ. Для соляной кислоты отношеніе скорости растворенія къ концентраціи водородныхъ іоновъ увеличивается немного съ концентраціей кислоты, напротивъ въ сѣрной кислотѣ оно постоянно. Поразительно также то обстоятельство, что максимальная скорость растворенія цинка въ сѣрной кислотѣ больше, чѣмъ въ соляной при той же концентраціи водородныхъ іоновъ.

На основаніи приведенныхъ выше выводовъ можно считать вѣроятнымъ, что теорія мѣстныхъ токовъ пригодна также для описанія явленій растворенія цинка и съ количественной стороны [1]). Такъ, порядокъ расположенія металловъ, примѣси которыхъ увеличиваютъ скорость растворенія цинка [2]), приблизительно тотъ же, что и порядокъ добавочныхъ напряженій этихъ металловъ [3]):

$$\begin{matrix} Fe & \rightarrow & Cu & \rightarrow & Pb & \rightarrow & Sn \\ 0{,}08\text{ в.} & & 0{,}23\text{ в.} & & 0{,}64\text{ в.} & & 0{,}53\text{ в.} \end{matrix}$$

Уже Спрингъ и ванъ-Аубель указали на то, что теорія мѣстныхъ токовъ удовлетворительно объясняетъ періодъ индукціи. Вліяніе температуры также хорошо объясняется этой теоріей. А именно, какъ нашелъ Эриксонъ-Ауренъ, температура очень мало вліяетъ на скорость растворенія цинка въ разведенныхъ кислотахъ. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ замѣтно даже уменьшеніе скорости растворенія съ повышеніемъ температуры. По форм. Эриксона и Пальмера скорость реакціи зависитъ: 1. отъ электродвижущей силы мѣстнаго элемента, 2. отъ электропроводности раствора. Обѣ эти величины измѣняются съ температурой только незначительно и часто въ противоположномъ смыслѣ, такъ что могутъ компенсировать другъ-друга. Такимъ образомъ, можно заключить, что теорія мѣстныхъ токовъ не только объясняетъ нѣкоторыя ненормальности процесса растворенія цинка, но во многихъ случаяхъ также можетъ

---

[1]) Другого взгляда придерживается Э. Бруннеръ: Zeit. phys. Chem., **51**, 95 *(1905)*; ср. также: Ericson-Aurén и Palmaer. Zeit. phys. Chem., **45**, 182 (*1903*); **56**, 689 (*1906*). Вepенъ пытается объяснить индукцію при раствореніи цинка образованіемъ на его поверхности пленки водороднаго газа: Weeren. Ber., **24**, 1785 (*1891*).

[2]) Ср. стр. 2.

[3]) Caspari. Zeit. phys. Chem., **30**, 89 (*1899*).

указать путь для дальнѣйшей экспериментальной разработки вопроса [1]).

5. Пассивное состояніе нѣкоторыхъ металловъ.

Уже давно было извѣстно, что нѣкоторые неблагородные металлы могутъ подъ вліяніемъ нѣкоторыхъ агентовъ быть переведены въ особое состояніе, въ которомъ они очень трудно растворяются въ кислотахъ [2]). Это состояніе называютъ „пассивнымъ". Уже въ 18-томъ столѣтіи Джемсъ Киръ [3]) (James Keir) открылъ пассивное состояніе желѣза. На работу его, однако, не было обращено вниманія. Только Фехнеръ въ 1828-омъ году вновь нашелъ ее [4]) послѣ того, какъ Д-ръ Г. Вецларъ независимымъ путемъ открылъ тѣ же факты [5]). Желѣзо можетъ быть сдѣлано пассивнымъ двумя способами: погруженіемъ въ концентрированную азотную кислоту, или же посредствомъ анодной поля-

---

[1]) Изъ болѣе новыхъ работъ по вопросу о раствореніи металловъ и въ особенности цинка приведемъ еще: Muirand Robbs. Chem. News., **44**, 237 (*1881*); **45**, 69 (*1882*); Mills and Mackey. Phil. Mag. [5], **16**, 429 (*1883*); l'Hote. C. R., **101**, 1153 (*1885*); Pattison, Muir and Adie. Chem. News, **56**, 205 (*1887*); Journ. Chem. Soc., **53**, 47 (*1888*); Veley. Chem. News, **56**, 211 (*1887*); Pullinger. Journ. Chem. Soc., **57**, 815 (*1890*); Weeren. Ber., **24**, 1785 (*1891*); Montemartini. Gazz. chim., **22**, 277 (*1892*); Ball. Chem. News, **74** 303 (*1896*); Journ. Chem. Soc., **71**, 641 (*1897*); M. Тарле, диссертація. Лейпцигъ, *1912*. Къ содержанію этихъ работъ мы еще вернемся въ спеціальномъ отдѣлѣ.

[2]) W. Ostwald. Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre, стр. 696—706. Leipzig, *1896*.

[3]) Phil. Trans., **80**, 359 (*1790*).

[4]) Schweiggers. Journ. Chem. Phys., **53**, 151 (*1828*).

[5]) Schweiggers. Journ. Chem. Phys., **49**, 470; **50**, 88, 129 (*1827*); Fechner Schweiggers. Journ. Chem. Phys., **53**, 61, 129 (*1828*). Изъ первыхъ работъ по вопросу о пассивности металловъ упомянемъ еще слѣдующія работы: Schönbein. Phil. Mag. [3], **9**, 53 (*1836*) [3], **10**, 172 (*1837*); Pogg. Ann., **37**, 390, 590 (*1836*), **38**, 444, 492 (*1836*); **39**, 137, 342, 351 (*1836*); **43**, 1, 13 (*1838*); M. Faraday. Phil. Mag. [3], **9**, 57 (*1836*) [3], **10**, 175 (*1837*); Fischer. Pogg. Ann., **6**, 43 (*1826*); Braconnot. Ann. Chim. Phys. [2], **52**, 288 (*1833*); J. W. F. Herschel. Ann. Chim. Phys. [2], **54**, 87 (*1833*); Mousson. Pogg. Ann., **39**, 330 (*1836*). Изъ новѣйшихъ работъ на эту тему приведемъ здѣсь самыя важныя: Corsepius, Dissertation, München. *1887*; Beibl. zu Wied. Ann., **11**, 272 (*1887*); Heathcote. Zeit. Phys. Chem., **37**, 368 (*1901*); Finkelstein. Zeit. phys. Chem., **39**, 91 (*1901*); Fredenhagen. Zeit. phys. Chem., **43**, 1 (*1903*); **63**, 1 (*1908*); W. Müller. Zeit. phys. Chem., **48**, 577 (*1904*); E. Grave. Zeit. phys. Chem., **77**, 513 (*1911*); G. Grube. Zeit. Elektrochem., **18**, 189 (*1912*). О теоретическихъ выводахъ этихъ работъ будетъ сказано ниже.

ризаціи [1]). Въ пассивномъ состояніи желѣзо неспособно растворяться въ разведенныхъ кислотахъ. Если же его примѣнять въ качествѣ анода въ электролитѣ, то оно пріобрѣтаетъ свойства благороднаго металла: т. е. на немъ выдѣляется кислородъ, такъ же какъ и на платиновомъ электродѣ. Подобными же способами удается перевести въ пассивное состояніе и сродные съ желѣзомъ металлы: кобальтъ и никкель [2]). Пассивное состояніе никкеля слѣдуетъ даже считать нормальнымъ: этимъ и объясняется неизмѣняемость этого металла отъ дѣйствія воздуха, воды и кислотъ.

Замѣчательны явленія пассивности хрома. Явленія эти открыты Гитторфомъ и описаны имъ въ цѣломъ рядѣ классическихъ изслѣдованій [3]). Въ активномъ состояніи хромъ легко растворяется въ соляной и сѣрной кислотахъ, при чемъ образуются положительные іоны хрома: $Cr^{\cdot\cdot}$. Однако, если подвергнуть этотъ металлъ анодной поляризаціи, то онъ становится пассивнымъ. Въ этомъ состояніи онъ обладаетъ потенціаломъ въ — 0,62 вольта, не измѣняется на воздухѣ и не растворяется, но образуетъ при этомъ не соль хрома, а хромовую кислоту. Пассивный хромъ, переходя въ растворъ, становится, слѣдовательно, шестиатомнымъ элементомъ. Подобное же отношеніе показываетъ сосѣдній марганецъ [4]), а также находящіеся въ той же группѣ періодической системы металлы: молибденъ и вольфрамъ, между тѣмъ какъ въ группѣ пятивалентныхъ металловъ явленія пассивности обнаруживаютъ ванадій и ніобій [5]). Висмутъ, олово и мѣдь были переведены въ пассивное состояніе еще Эндрьюсомъ, а именно—какъ и желѣзо — дѣйствіемъ на нихъ концентрированной азотной кислоты и одно-

---

[1]) Мугданъ нашелъ, что пассивность желѣза можетъ быть вызвана присутствіемъ солей слабыхъ кислотъ, напр., натріевыхъ солей уксусной и щавелевой кислоты, ціанистаго калія, но также и хлорноватокаліевой соли. Напротивъ, соли крѣпкихъ кислотъ „активируютъ" металлы и способствуютъ потому ржавѣнію желѣза: Mugdan. Zeit. Elektrochem., **9**, 442 (*1903*).

[2]) Schönbein. Pogg. Ann., **43**, 18 (*1838*); Nickles. C. R., **37**, 284 (*1853*); St. Edme. C. R., **106**, 1079 (*1888*); O. Sackur. Zeit. Elektrochem., **14**, 607 (*1908*). M. Le Blanc M. G. Levi, Boltzmanns Festschrift, стр. 183 (*1904*).

[3]) W. Hittorf. Zeit. phys. Chem., **25**, 729 (*1898*); **30**, 481 (*1899*); **34**, 385 (*1900*); Zeit. Elektrochem., **4**, 482 (*1898*); **6**, 6 (*1899*); **7**, 168 (*1900*).

[4]) R. Lorens. Zeit. anorg. Chem., **12**, 393 (*1896*); W. J. Müller. Zeit. Elektrochem., **10**, 519 (*1904*).

[5]) W. Muthmann u. F. Frauenberger. Sitzungsber. d. Kgl. Bayr. Akad. d. Wissensch., **34**, 201 (*1904*); Zeit. Elektrochem., **10**, 920 (*1904*); Ref. W. Muthmann. Zeit. Elektrochem., **10**, 521 (*1904*).

временнымъ соприкосновеніемъ ихъ съ платиной [1]). По изслѣдованіямъ новѣйшаго времени, слѣдуетъ считать вѣроятнымъ, что явленія пассивности встрѣчаются также у двувалентныхъ металловъ, цинка [2]) и олова [3]).

По отношенію къ благороднымъ металламъ въ истинномъ смыслѣ можно считать доказаннымъ, что и они способны существовать какъ въ активномъ, такъ и въ пассивномъ состояніяхъ. Платина, какъ извѣстно, обыкновенно находится въ пассивномъ состояніи, и только, благодаря ея пассивности, мы можемъ ее примѣнять къ качествѣ анода для электролиза. Если же ее подвергнуть дѣйствію перемѣннаго тока въ присутствіи опредѣленныхъ электролитовъ (напр. 5%-ой сѣрн. кислоты), то она становится активной, и замѣтныя количества ея растворяются [4]). То же самое можно сказать объ иридіи, палладіи, рутеніи [5]) и даже о золотѣ [6]).

Вопросъ о пассивномъ состояніи металловъ занималъ умы самыхъ выдающихся естествоиспытателей минувшаго столѣтія. Кромѣ Шенбейна и Фарадэя надъ этимъ вопросомъ работали также Гершель, Эндрюсъ, Гитторфъ и Оствальдъ. Несмотря на это, вопросъ о связи между пассивностью и физико-химическими свойствами металловъ все еще остается открытымъ. Для рѣшенія этого вопроса были предложены три гипотезы. Однако, ни одну изъ нихъ нельзя признать удовлетворительной.

Первая гипотеза принадлежитъ Фарадэю [7]). Тотчасъ же послѣ ознакомленія съ опытами Шенбейна, этотъ изслѣдователь въ письмѣ издателю „Philosophical Magazine“ выразилъ мысль, что

---

[1]) Th. Andrews. Phil. Mag. [3], **12**, 305 *(1838)*; Schönbein. Pogg. Ann., **43**, 1 *(1838)*.

[2]) O. Sackur. Zeit. Elektrochem., **10**, 841 *(1904)*; W. J. Müller. Zeit. Elektrochem., **11**, 755 *(1905)*.

[3]) В. А. Кистяковскій. Ж. Р. Х. О., **33**, 600 *(1901)*. Zeit. Elektrochem., **14**, 113 *(1908)*; Zeit. phys. Chem., **10**, 210 *(1910)*; Zeit. Elektrochem., **11**, 465 *(1905)*; Lohnsfein. Zeit. Elektrochem., **13**, 613 *(1907)*.

[4]) M. Margules. Wied. Ann., **65**, 629 *(1808)*; R. Ruer. Zeit. Elektrochem., **9**, 235 *(1903)*; **11**, 10, 661 *(1905)*; **14**, 309, 633 (*1908*); Zeit. physik. Chem., **44**, 81 *(1903)*; Physik. Zeitschr., **7**, 802 *(1906)*; ср. также: Haber u. Grinberg. Zeit. anorg. Chem., **16**, 446 *(1898)*; F. Bran. Zeitschr. Elektrochem., **8**, 197 (*1902*); F. Glaser. Zeit. Elektrochem., **9**, 11 *(1903)*.

[5]) W. Muthmann u. F. Frauenberger. Sitzungsber. d. Kgl. bayr. Akad. d. Wissensch., **34**, 201 *(1904)*.

[6]) E. Wohlwill. Zeit. Elektrochem., **4**, 379, 402, 421 *(1898)*.

[7]) M. Faraday. Phil. Mag. [3], **9**, 57 (*1836*); **10**, 175 *(1837)*.

пассивность металла (желѣза) вызывается слоемъ окисла, препятствующаго соприкосновенію кислоты съ поверхностью металла. Взглядъ этотъ, однако, находится въ противорѣчіи съ опытами Шенбейна [1]), а также съ опытами Гитторфа [2]) надъ хромомъ [3]). Опыты Мюллера и Кенигсбергера [4]), произведенные въ новѣйшее время по оптическому методу, несомнѣнно доказываютъ отсутствіе всякой пленки окиси на поверхности пассивныхъ металловъ [5]). Видоизмѣняя взглядъ Фарадея, Фреденгагенъ предположилъ, что кислородъ въ видѣ тонкаго газообразнаго слоя покрываетъ поверхность металла [6]), между тѣмъ какъ Мутманъ и Фрауэнбергеръ высказываютъ мысль, что кислородъ находится въ пассивномъ металлѣ въ растворенномъ видѣ (образуя какъ бы сплавъ) [7]). Однако, въ обоихъ случаяхъ остается невыясненнымъ вопросъ, какимъ образомъ растворенный (или накопленный на поверхности) кислородъ препятствуетъ дѣйствію кислоты на металлъ.

Болѣе вѣроятна, быть можетъ, другая гипотеза, предложенная Крюгеромъ и Финкельштейномъ [8]) и развитая дальше В. Мюллеромъ [9]). Авторы предполагаютъ, что различныя состоянія ме-

---

[1]) Schönbein. Phil. Mag. [3], **10**, 172 *(1837)*; Pogg. Ann., **39**, 137, 342 *(1836)*.

[2]) W. Hittorf. Zeit. phys. Chem., **25**, 729 *(1898)*; Zeit. Elektrochem., **6**, 7 *(1899)*.

[3]) Критику современныхъ взглядовъ на пассивное состояніе читатель найдетъ въ статьѣ Граве: Grave. Jahrbuch. d. Radioaktivität, **8**, 91—174 *(1911)*.

[4]) Müller u. Königsberger. Physik. Zeitschr., **5**, 413, 797 (*1904*); **6**, 847 (*1905*); **7**, 796 (*1906*); Zeit. Elektrochem., **13**, 659 (*1907*).

[5]) Несмотря на это теорія „окисленнаго слоя" имѣетъ и теперь еще много приверженцевъ, напр.: R. Ruer. Zeit. Elektrochem., **9**, 235 (*1903*); **11**, 10, 661 (*1905*); **14**, 309, 633 (*1908*); Zeit. phys. Chem., **44**, 110 (*1903*); Haber und Goldschmidt. Zeit. Elektrochem., **11**, 64 (*1906*); Haber und Maitland. Zeit. Elektrochem., **13**. 309 (*1907*); Erich Müller. Zeit. Elektrochem., **13**, 133 (*1907*); Wl. Kistiakowsky, VII Intern. Kongress of appl. Chem. Sect., **10**, 57 (*1910*); Zeit. Elektrochem., **16**, 881 (*1910*).

[6]) C. Fredenhagen. Zeit. phys. Chem., **43**, 1 (*1903*); **63**, 1 (*1908*); Zeit. Elektrochem., **11**, 857 (*1905*); подобное мнѣніе высказываетъ также G. Grube. Zeit. Elektrochem., **18**, 189 (*1912*).

[7]) Muthmann u. Frauenberger. Sitzungsber. d. Kgl. Bayr. Akad. d. Wissensch., **34**, 201 (*1904*); Muthmann. Zeit. Elektrochem., **10**, 522 (*1904*); Jordis. Zeit. Elektrochem., **11**, 787 (*1905*).

[8]) A. Finkelstein. Zeit. phys. Chem., 39, 91 (*1901*).

[9]) Wolf Müller. Zeit. phys. Chem., **48**, 577 (*1904*); Zeit. Elektrochem., **10**, 518 (*1904*); **11**, 755, 823 (*1905*).

талла (активное и пассивное) соотвѣтствуетъ различнымъ степенямъ валентности. Такъ напр. хромъ по ихъ мнѣнію — можетъ существовать въ двухъ формахъ: двувалентной и шестивалентной. Первая форма является активной, вторая — пассивной (благородной). Обыкновенное состояніе этого металла представляетъ промежуточную стадію между этими крайними формами: его можно разсматривать какъ сплавъ обѣихъ формъ. Эта гипотеза очень привлекательна благодаря своей простотѣ, но противъ нея говоритъ то, что одна форма металла совершенно легко, безъ затраты энергіи переходитъ въ другую. Третья гипотеза, высказанная Лебланомъ[1]), встрѣчаетъ меньше всего возраженій. Лебланъ видитъ причину пассивности металловъ въ замедленіи скорости образованія іоновъ. Конечно, въ общемъ видѣ теорія эта есть собственно не что иное, какъ изложеніе наблюдаемыхъ фактовъ, но благодаря такому взгляду легче составить себѣ и болѣе спеціальное представленіе объ этомъ предметѣ. Закуръ[2]), напр., предполагаетъ, что металлъ первоначально растворяется въ электролитѣ, выдѣляя водородъ. Скорость этого процесса зависитъ отъ скорости окисленія водорода, причемъ металлы играютъ роль катализаторовъ. Ферстеръ[3]) и Граве[4]) предполагаютъ, что самъ водородъ дѣйствуетъ какъ катализаторъ. Изъ опытовъ, произведенныхъ въ послѣднее время Граве, вытекаетъ, что водородъ растворяется въ металлахъ въ видѣ іоновъ. Растворенные въ активированномъ металлѣ іоны водорода являются, по мнѣнію этого изслѣдователя, „конденсаціонными ядрами", вокругъ которыхъ и происходитъ дальнѣйшее образованіе іоновъ.

Для дальнѣйшаго развитія ученія о пассивности весьма важно рѣшить вопросъ о томъ, которое изъ обоихъ состояній металла (активное или пассивное) является устойчивымъ въ обыкновенныхъ условіяхъ. Въ то время какъ первые изслѣдователи явленій пассивности усматривали въ этихъ явленіяхъ уклоненіе отъ нормальныхъ свойствъ металловъ, въ послѣднее время болѣе

---

[1]) M. Le Blanc. Zeit. Elektrochem., **6**, 472 (*1900*); **11**, 9 (*1905*); Lehrb. d. Elektroch. 3 изд., стр. 287; M. Le Blanc und M. G. Levi. Bolzmans. Festschrift, стр. 183 (*1904*).

[2]) O. Sackur. Zeit. Elektroch., **10**, 841 (*1904*); **14**, 607 (*1908*); Zeit. phys. Chem., **54**, 641 (*1906*).

[3]) F. Förster. Elektrochemie wässeriger Lösungen, стр. 218. Лейпцигъ, *1905*; Abhandl. d. deutsch. Bunsengesellsch., **2** (*1909*).

[4]) E. Grave. Zeit. phys. Chem., **77**, 513 (*1911*).

вѣроятнымъ становится противоположный взглядъ. Уже Гитторфъ въ своей первой работѣ надъ хромомъ пришелъ къ убѣжденію, что „при обыкновенной температурѣ наиболѣе устойчивымъ является электрически инактивное состояніе“ [1]). Теорія Ферстера присоединяется къ этому взгляду, и остроумные опыты Граве всецѣло его подтверждаютъ. Такимъ образомъ, можно заключить, „что пассивное состояніе является характернымъ для чистыхъ металловъ, активное же состояніе обусловливается присутствіемъ положительно заряженныхъ іоновъ водорода въ металлахъ“ [2]).

6. Явленія періодичности при раствореніи металловъ.

Въ тѣснѣйшей связи съ пассивнымъ состояніемъ металловъ находятся нѣкоторыя особенности, наблюденныя при процессѣ растворенія. Уже первыми изслѣдователями [3]) въ области пассивности металловъ было замѣчено, что пассивное состояніе даннаго куска металла періодически мѣняется: то исчезаетъ, то снова появляется. Въ послѣднее время В. Оствальдъ предпринялъ обстоятельное изслѣдованіе явленій періодичности, наблюдаемыхъ при раствореніи хрома [4]). Оствальдъ нашелъ, что хромъ, активированный въ кислотѣ, не растворяется съ постоянной скоростью, а показываетъ равномѣрныя „колебанія“ скорости реакціи, а именно: скорость реакціи въ равномѣрные промежутки попеременно то увеличивается, то уменьшается. Оказалась, что продолжительность отдѣльныхъ періодовъ, какъ и все явленіе періодичности, зависитъ не только отъ концентраціи кислоты и отъ температуры, но весьма чувствительна также къ минимальнымъ количествамъ различныхъ примѣсей. Достаточно, напримѣръ, прибавить къ кислотѣ одну милліонную часть формалдегида, чтобы уничтожить колебанія, или, другими словами, сдѣлать періодъ колебаній безконечно большимъ. Въ противоположность этому, можно въ такихъ пробахъ хрома, которыя вообще не склонны

---

[1]) W. Hittorf. Zeit. phys. Chem., **25**, 747, 748 (*1898*); Z. f. Elektroch., **4**, 492 (*1898*); Heathcote. Zeit. phys. Chem., **37**, 371 (*1901*).

[2]) E. Grave. Zeit. phys. Chem., **77**, 572 (*1911*).

[3]) Fechner. Schweiggers. Journ. Chem. Phys., **53**, 141 (*1828*); Pogg. Ann., **47**, 1 (*1833*); Herschel. Ann. Chim. Phys., **54**, 87 (*1833*); Schönbein. Pogg. Ann., **38**, 444 (*1836*); Joule. Phil. Mag., **24**, 106 [*1844*].

[4]) W. Ostwald. Physik. Zeitschr., **1**, 87 [*1899*]; Zeit. phys. Chem., **35**, 33, 204 [*1900*].

обнаруживать явленія періодичности, вызвать колебанія искусственно, а именно прибавленіемъ декстрина или высоко молекулярныхъ углеводовъ. Вообще, явленія періодичности оказались очень сложными, а получить количественное совпаденіе результатовъ оказалось весьма затруднительнымъ. Періоды иногда возрастаютъ, иногда же убываютъ; когда же они становятся слишкомъ короткими, или же слишкомъ длинными, то „колебанія" вообще ускользаютъ отъ наблюденія, и процессъ растворенія протекаетъ, повидимому, нормально. Можно, слѣдовательно, присоединиться ко мнѣнію Оствальда, что если эти явленія вообще удавалось наблюдать, то только благодаря особенно благопріятной случайности, и что не лишено вѣроятности, что и другіе металлы показывали бы подобныя явленія, если бы были поставлены въ особенныя условія температуры и природы кислоты [1]). Изъ произведенныхъ до сихъ поръ опытовъ, можно, однако, считать съ достовѣрностью доказаннымъ одно, а именно: причинную связь между періодическими измѣненіями скорости растворенія хрома и аналогичными измѣненіями активнаго и пассивнаго состоянія этого металла. Тщательные опыты Брауэра (Brauer) доказали, что оба явленія всегда происходятъ одновременно, такъ что періодическія кривыя скорости растворенія точно совпадаютъ съ кривыми потенціаловъ [2]). Впослѣдствіи В. Кистяковскій устроилъ гальваническій элементъ, дающій перемѣнный токъ, ко-

---

[1]) Такъ напр., уже давно были извѣстны явленія періодичности при окисленіи фосфора. Онѣ обнаруживаются въ прерывающемся свѣченіи фосфора, наблюденномъ впервые Розеншельдомъ: Munck af Rosenschöld. Pogg. Ann., **32**, 216 [*1834*]. Это наблюденіе было потомъ многократно подтверждено: Joubert: Sur la phosphorescence du phosphore, p. 14. Paris, *1874*. M. Центнершверъ. Zeit. phys. Chem., **26**, 21 [*1898*]; Scharff. Zeit. phys. Chem., **62**, 189 [*1908*]. Келихенъ наблюдалъ періодическія явленія при электролизѣ сѣрнистыхъ солей: Zeit. Elektroch., **7**, 629 [*1901*]; cp. также: F. W. Küster. Zeit. Elektrochem., **8**, 496 [*1902*]. Подобныя явленія были открыты въ послѣднее время при каталитическомъ разложеніи перекиси водорода въ присутствіи ртути: Bredig u. Weinmayr. Zeit. phys. Chem., **42**, 601 [*1903*]. Ф. Антроповъ объясняетъ эти явленія образованіемъ перекиси водорода на поверхности металла: V. Antropoff. Zeit. phys. Chem., **62**, 513, 548, 561 [*1908*]; Journ. prakt. Chem. [2], **77**, 273 (*1908*); Френгагенъ установилъ появленіе періодичности въ измѣненіяхъ потенціала электродовъ изъ желѣза: Fredenhagen. Zeit. phys. Chem., **43**, 32 (*1903*); В. А. Кистяковскій. Zeit. Elektrochem., **15**, 268 (*1909*); Nernst-Festschrift. S. 215 [*1912*]; cp. также: Kremann. Die period. Erscheinungen in der Chemie. Штутгартъ, *1913*.

[2]) E. Brauer. Zeit. phys. Chem., **38**, 441 (*1901*).

тораго дѣйствіе основано на періодическомъ измѣненіи потенціала электродовъ [1]). Въ заключеніе упомянемъ еще, что чистый хромъ совсѣмъ не показываетъ періодическаго измѣненія скорости растворенія. Адлеръ, изслѣдовавшій экспериментально періодическія явленія, возникающія у пассивныхъ электродовъ, нашелъ, что ни чистый хромъ, ни чистые никкель и мѣдь не показываютъ явленій періодичности [2]). Только желѣзо показываетъ періодичность всегда: независимо отъ того, содержитъ ли оно примѣси, или нѣтъ. По мнѣнію Адлера „причину явленій періодичности, наблюдаемыхъ у электродовъ изъ желѣза, слѣдуетъ искать въ мѣстныхъ токахъ, возникающихъ между пассивными и активными мѣстами желѣза" [3]).

7. Теорія диффузіи.

Изслѣдованія скорости растворенія индифферентныхъ тѣлъ въ водѣ были произведены сперва Стефаномъ [4]); позднѣе въ этой области работали Нойсъ и Витней [5]). Они пришли къ заключенію, что скорость растворенія твердаго тѣла въ жидкости опредѣляется скоростью диффузіи въ растворѣ. Нойсъ и Витней говорятъ [6]): „Можно съ боль-„шой вѣроятностью предсказать законъ, которому должно слѣдо-„вать это явленіе, такъ какъ его можно разсматривать какъ „процессъ диффузіи. А именно, можно себѣ представить, что „твердое тѣло окружено безконечно тонкимъ слоемъ насыщен-„наго раствора, и что процессъ растворенія состоитъ въ диффу-„зіи растворённаго вещества изъ этого слоя въ остальную часть „раствора, которая остается однородной вслѣдствіе перемѣши-„ванія. Согласно закону диффузіи, скорость растворенія должна

---

[1]) В. А. Кистяковскій. Zeit. Elektrochem., **15**, 268 (*1909*).

[2]) Adler. Zeit. phys. Chem., **80**, 385 (*1912*).

[3]) Adler. Zeit. phys. Chem., **80**, 406 (*1912*).

[4]) Stefan. Mon., **10**, 201 (*1889*).

[5]) Noyes u. Whitney. Zeit. phys. Chem., **23**, 689 (*1897*).

[6]) Изъ болѣе старыхъ работъ на эту тему Брунеръ и Толлочко приводятъ въ своей работѣ, о которой рѣчь будетъ ниже, слѣдующія: de Heen. Bull. de l'Acad. roy. de Belgique [3], **23**, 136 (*1892*) u. C. E. Carbonelli. Atti di Soc. Lig. di Sc. Nat. 3; Bruner u. Tolloczko. Zeit. phys. Chem., **35**, 283, *1900*; къ аналогичнымъ результатамъ пришелъ Вильдерманъ на основаніи общихъ разсужденій; M. Wildermann. Zeit. phys. Chem., **30**, 353 (*1899*).

„быть, слѣдовательно, пропорціональна разности концентрацій „насыщеннаго и даннаго раствора“.

Л. Брунеръ и Ст. Толлочко нашли, что такой взглядъ подтверждается цѣлымъ рядомъ примѣровъ [1]). Въ дальнѣйшихъ работахъ эти изслѣдователи подтвердили [2]) найденную Друккеромъ [3]) зависимость скорости растворенія отъ объема раствора, отъ скорости перемѣшиванія, отъ расположенія плоскости растворенія по отношенію къ кристаллографическимъ осямъ и т. д.

Если обозначимъ поверхность пластинки черезъ F, концентрацію насыщеннаго раствора черезъ C, концентрацію раствора за время t черезъ c, количество вещества, перешедшее за то же время въ растворъ черезъ x, и константу скорости растворенія черезъ l, то по Брунеру и Толочко имѣемъ:

$$\frac{dx}{dt} = l \,.\, F(C - c) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (4)$$

Если далѣе примемъ во вниманіе, что концентрація раствора

$$c = \frac{x}{v}$$

(гдѣ v=объему раствора), то интегрируя ур-іе (4), получимъ слѣдующее выраженіе для константы скорости:

$$l = \frac{2.303v}{F.t} \log \frac{C}{C - x} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (5)$$

Такимъ образомъ, для скорости растворенія мы получаемъ ту же формулу, которую нашелъ Богускій для скорости реакціи въ неоднородной средѣ, состоящей изъ твердой и жидкой фазъ.

Что такое совпаденіе обѣихъ формулъ не есть случайность, а наоборотъ вытекаетъ изъ природы обоихъ явленій, явствуетъ изъ теоріи, которая была развита и экспериментально подтверждена Эрихомъ Бруннеромъ [4]) въ лабораторіи Нернста [5]). По

---

[1]) Л. Брунеръ и Ст. Толлочко. Zeit. phys. Chem., **35**, 283 (*1900*).

[2]) Л. Брунеръ и Ст. Толлочко. Zeit. anorg. Chem., **28**, 314 (*1901*); **35**, 23 (*1903*); Bull. de l'Acad. des Sc. de Cracovie (*1903*), II, 555; *1907*, II, 673; Journ. Chim. Phys., **3**, 625 (*1905*). Drucker. Zeit. phys. Chem., **36**, 693 (*1901*).

[3]) C. Drucker. Zeit. anorg. Chem., **29**, 459 (*1902*).

[4]) E. Brunner. Zeit. phys. Chem., **47**, 56 (*1904*); Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen. Диссертація. Геттингенъ, *1903*, стр. 66.

[5]) W. Nernst. Zeit. Elektrochem., 7, 267 (*1900*); Zeit. phys. Chem., **47**, 52 (*1904*).

Э. Бруннеру скорость реакціи въ неоднородной средѣ, состоящей изъ твердой и жидкой фазъ, можно разсматривать какъ сумму двухъ слагающихся скоростей: 1. скорости реакціи у поверхности соприкосновенія обѣихъ фазъ, 2. скорости диффузіи растворённаго вещества къ поверхности соприкосновенія обѣихъ фазъ.

Если скорость химической реакціи значительно превосходитъ скорость диффузіи, то общая скорость всего процесса обусловливается исключительно скоростью диффузіи и тогда формула Богускаго примѣнима въ полной мѣрѣ. По опытамъ Бруннера этому условію, повидимому, удовлетворяютъ слѣдующіе процессы: дѣйствіе кислоты на мраморъ, раствореніе окиси магнія въ кислотахъ, электролитическое возстановленіе и, наконецъ, раствореніе металловъ въ кислотахъ [1]).

„Если мы погрузимъ какой-нибудь металлъ — говоритъ Э. „Бруннеръ [2]) — въ кислый растворъ, содержащій іоны водорода „опредѣленной концентраціи (эти іоны должны моментально об„разоваться въ растворѣ), то напряженіе металла относительно „раствора должно принять опредѣленную величину. Этимъ же „самымъ опредѣляется и равновѣсіе между іонами водорода и „газообразнымъ водородомъ. Такъ какъ давленіе газообразнаго „водорода при его выдѣленіи равно атмосферному, то и концен„трація іоновъ водорода на поверхности металла должна быть „опредѣленная. Если концентрація іоновъ водорода на поверх„ности металла меньше ихъ концентраціи въ растворѣ, то кис„лота диффундируетъ изъ раствора въ смежный слой. Слѣдова„тельно — скорость раствсренія металла опредѣляется скоростью „диффузіи кислоты къ поверхности соприкосновенія“.

Примемъ, согласно Друккеру [3]), что диффузія происходитъ въ очень тонкомъ слоѣ, прилегающемъ къ поверхности твердаго тѣла. Если обозначимъ толщину этого „смежнаго“ слоя черезъ δ, то получимъ слѣдующее соотношеніе между скоростью растворе-

---

[1]) Схемѣ Бруннера подчиняется цѣлый рядъ реакцій: см. Senter. Zeit. phys. Chem., **51**, 696 (*1905*); Телетовъ. Диссертація. Гейдельбергъ, *1906*. Bodenstein und Fink. Zeit. phys. Chem., **60**, 1 (*1907*); Schleuderberg. Journ. Phys. Chem., **12**, 583 (*1908*); Spear. Journ. Amer. Chem. Soc., **30**, 195 (*1908*); Jablczynski. Zeit. phys. Chem., **64**, 748 (*1908*); Jablczynski und Jablonski. Zeit. phys. Chem., **75**, 503 (*1910*).

[2]) E. Brunner. Zeit. phys. Chem., **47**, 81 (*1904*).

[3]) C. Drucker. Zeit. phys. Chem., **36**, 695 (*1901*).

нія металла и коэффиціентомъ диффузіи кислоты. Концентрація кислоты внутри смежнаго слоя неодинакова: на поверхности металла она равна нулю, а на сторонѣ обращенной къ раствору она равна $(C-x)$, т. е. концентраціи кислоты въ данный моментъ. Обозначимъ разстояніе какого-нибудь объемнаго элемента внутри прилегающаго слоя отъ поверхности металла черезъ s, тогда согласно закону диффузіи имѣемъ

$$\frac{dx}{dt}=DF\frac{dx}{ds}, \quad \ldots \ldots \ldots \quad (6)$$

гдѣ D обозначаетъ коэффиціентъ диффузіи кислоты, а T—свободную поверхность металла. Если внутри смежнаго слоя концентрація увеличивается пропорціонально разстоянію отъ поверхности металла, то:

$$\frac{dx}{ds}=\frac{C-x}{\delta}$$

и

$$\frac{dx}{ds}=\frac{DF(C-x)}{\delta} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (7)$$

Для скорости растворенія мы имѣли, согласно Богускому, выраженіе (1):

$$\frac{dx}{dt}=kF(C-x).$$

Изъ (7) и (1) тогда слѣдуетъ:

$$k=\frac{D}{\delta} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (8)$$

т. е. **скорость растворенія металла равна коэффиціенту диффузіи кислоты, дѣленному на толщину „смежнаго“ слоя.**

Изъ формулы (8) можно вывести нѣсколько интересныхъ заключеній: если условіе, приведенное выше, удовлетворено, то скорость растворенія: 1) не должна зависѣть отъ природы твердой фазы (если только толщина слоя δ не измѣняется); 2) должна равняться скорости растворенія свободной кислоты въ водѣ (если кислота твердая).

Въ самомъ дѣлѣ, Э. Бруннеръ изъ своихъ опытовъ надъ скоростью растворенія металлическаго магнія вывелъ заключеніе, что

[1]) Изъ измѣреній скорости растворенія слѣдуетъ: δ — 20—50 μ. E. Brunner. Zeit. phys. Chem., **47**, 99 (*1904*).

этотъ металлъ растворяется въ соляной кислотѣ съ той же скоростью, какъ и гидроокись магнія, что согласуется съ требованіями теоріи [1]). Далѣе приводится одинъ опытъ опредѣленія скорости растворенія магнія въ бензойной кислотѣ, изъ котораго слѣдуетъ, что эта величина равна скорости растворенія самой бензойной кислоты [2]).

Если же вышеприведенное условіе, что химическая реакція у поверхности соприкосновенія фазъ протекаетъ съ неизмѣримо-большой скоростью, не удовлетворено, то формула не примѣнима. Такъ она не оправдывается при раствореніи мышьяковистой кислоты въ водѣ, изслѣдованномъ Друкеромъ, ибо здѣсь процессъ растворенія сопровождается гидратаціей AS_2O_3, а этотъ процессъ протекаетъ медленно [3]). И въ случаѣ растворенія цинка [4]) и другихъ металловъ (кромѣ магнія) по той же причинѣ теорія диффузіи, повидимому, не примѣнима [5]).

Въ послѣднее время Ванъ Нэмъ [6]) приложилъ теорію диффузіи къ изслѣдованіямъ растворенія металловъ въ растворахъ іода. Здѣсь исключаются всѣ тѣ неправильности, которыя связаны съ выдѣленіемъ водорода, а именно: добавочное напряженіе, покрытіе поверхности металла пузырьками газа и т. д. Въ дѣйствительности оказалось, что въ этомъ случаѣ результаты опытовъ вполнѣ согласны съ теоріей диффузіи. Доказано было, что скорость растворенія всѣхъ металловъ одинакова и зависитъ единственно отъ коэффиціента диффузіи іода.

---

[1]) Слѣдуетъ однако добавить. что при другой температурѣ (30°) были найдены значительныя уклоненія.

[2]) Къ сожалѣнію, автору не удалось воспроизвести этотъ важный опытъ.

[3]) C. Drucker. Zeit. phys. Chem., **36**, 173, 693 (*1901*); E. Brunner. Zeit. phys. Chem., **51**, 494 (*1905*).

[4]) E. Brunner. Zeit. phys. Chem., **51**, 95 (*1905*).

[5]) Противъ теоріи Нернста и Бруннера М. Вильдерманъ высказалъ въ послѣднее время нѣсколько возраженій: M. Wildermann. Zeit. phys. Chem., **66**, 445 (*1909*).

[6]) Van. Name u. Edgar. Zeit. phys. Chem., **73**, 97 (*1910*); van Name u. Rowland Bosworth. Zeit. anorg. Chem., **74**, 1 (*1912*); Amer. Journ. Soc., **29**, 237 (*1910*).

Изъ технической лабораторіи Императорскаго Московскаго Университета.

О дезоксинахъ, какъ производныхъ фурана.

И. И. Котюкова.

При изслѣдованіи продуктовъ конденсаціи клѣтчатки съ бензоломъ — фенилдезоксиновъ [1]) — являлось невозможнымъ выяснить вопросъ, сколько фениловъ вступаетъ при реакціи въ предполагаемую частицу дезоксина, или, другими словами, въ виду того, что молекулярный вѣсъ дезоксиновъ неизвѣстенъ, сколько фениловъ приходится на то или иное число мономеровъ клѣтчатки. Единственнымъ критеріемъ въ данномъ вопросѣ являлось количество бензойной кислоты, получающейся при окисленіи дезоксиновъ, и количество брома, не могущаго быть отнятымъ изъ бромюровъ [2]) при дѣйствіи ѣдкой щелочи и стоящаго повидимому въ ядрѣ. Послѣдній фактъ подтверждался также выходами *n*-бромбензойной кислоты при окисленіи. Оба эти данныя не могутъ претендовать на особенную достовѣрность, ибо въ первомъ случаѣ часть кислоты могла быть разрушена при окисленіи, а во второмъ всѣ данныя выводились изъ анализовъ не самихъ дезоксиновъ, а продуктовъ ихъ окисленія.

Съ цѣлью пролить нѣкоторый свѣтъ на этотъ вопросъ мною были поставлены опыты конденсаціи клѣтчатки непосредственно съ галоидопроизводными бензола. По содержанію галоида въ полученномъ дезоксинѣ мы можемъ судить о количествѣ находящихся тамъ фениловъ. Конденсація производилась слѣдующимъ образомъ: 25 гр. фильтровальной бумаги Шлейхера и Шюлля растворяются въ 250 куб. сант. концентрированной сѣрной кислоты и туда приливаются 100 куб. сант. хлорбензола. Смѣсь взбалтывается и черезъ 5 — 10 минутъ появляются признаки начинающейся реакціи — желтый цвѣтъ переходитъ въ яркооранжевый и постепенно темнѣетъ до краснокоричневаго. Никакого разогрѣванія при реакціи не наблюдается. Смѣсь стоитъ сутки при возможномъ взбалтываніи, послѣ чего выливается въ 3 литра

---

[1]) А. М. Настюковъ. Ж. Р. Х. О., *1902*, **34**, 231; *1907*, **39**, 1109. А. М. Настюковъ и И. И. Котюковъ. Ж. Р. Х. О., *1912*, **44**, 1152.

[2]) И. И. Котюковъ. Ж. Р. Х. О., *1914*, **46**, 343.

воды и образовавшаяся эмульсія подвергается кипяченію. Черезъ два часа дезоксинъ вполнѣ свертывается. Отфильтрованный, промытый и высушенный на воздухѣ онъ вѣситъ 28 гр. Хлорбензола не вошедшаго въ реакцію — 70 куб. сант.

Послѣ обработки хлороформомъ, въ которомъ растворилось около 4 гр. вещества, содержащаго сѣру, продуктъ подвергнутъ многократному осажденію щелочью изъ фенола. Очищенный такимъ образомъ дезоксинъ сѣры не содержитъ и представляетъ собою аморфный порошокъ сѣраго цвѣта.

Анализъ сожженіемъ съ хромокислымъ свинцомъ. Галоидъ по Каріусу.

Навѣска 0,1232 гр.: 0,3203 гр. CO_2, 0,0466 гр. H_2O.
„ 0,0110 гр.: 0,1107 гр. AgCl.

$C_{20}H_{14}O_4(C_6H_4Cl)_2$.	Вычислено:	%C — 70,97;	%H — 4,06;	%Cl — 13,12.
	Найдено:	„ — 70,90;	„ — 4,20;	„ — 12,89.

При окисленіи продукта 6% щелочнымъ растворомъ перманганата была получена *n*-хлорбензойная кислота. Окисленію подвергались 10 гр. дезоксина 1,5 литрами раствора марганцовокислаго калія при нагрѣваніи на водяной банѣ. По окончаніи окисленія перекись марганца отфильтровывалась, фильтратъ сгущался до небольшого объема и осаждался соляной кислотой. Выпавшая *n*-хлорбензойная кислота промывалась водой, сушилась и взѣшивалась. Ея — 3,5 гр. Очищенная возгонкой плавится при 236°. Фильтратъ отъ осажденія *n*-хлорбензойной кислоты нейтрализовался ѣдкимъ натромъ, подкислялся уксусной кислотой и осаждался хлористымъ кальціемъ. Полученный осадокъ промывался и разлагался слабой сѣрной кислотой. Образовавшійся гипсъ отфильтровывался и по сгущеніи фильтрата до небольшого объема въ немъ выпадала щавелевая кислота. Перекристаллизованная изъ воды плавится при 98°.

Такимъ образомъ, какъ и слѣдовало ожидать, остатокъ целлюлозы становится въ параположеніе къ атому галоида.

Если въ полученной формулѣ хлоръ замѣстить водородомъ, то получимъ такое соединеніе $C_{20}H_{14}O_4(C_6H_5)_2$.

Эта формула должна соотвѣтствовать составу продукта, полученнаго проф. Настюковымъ при конденсаціи целлюлозы съ бензоломъ. Сопоставляя числа анализовъ, полученныя имъ, съ теоретическимъ содержаніемъ углерода и водорода, соотвѣтствующимъ вышеназванной формулѣ, мы получаемъ почти полное совпаденіе.

Такъ, въ его диссертаціи [1]) на стр. 28 имѣемъ анализы, перечисленные на вещество, не содержащее сѣры:

$C_{20}H_{14}O_4(C_6H_5)_2$. Вычислено: %C — 81,35; %H — 5,08.
Найдено: „ — 81,71; „ — 5,81.

Кромѣ хлорбензола были поставлены также опыты съ бромбензоломъ. На 15 гр. клѣтчатки и 150 куб. сант. сѣрной кислоты бралось 70 куб. сант. бромбензола. Ходъ реакціи совершенно аналогиченъ реакціи съ хлорбензоломъ. Послѣ выливанія въ воду избытокъ бромбензола былъ отогнанъ съ водянымъ паромъ, причемъ по мѣрѣ отгонки дезоксинъ свертывался. Выходъ его 27 гр. Бромбензола, не вошедшаго въ реакцію — 55 куб. сант. Продуктъ растворимъ въ ацетонѣ, хлороформѣ, бензолѣ. Для анализа очищался осажденіемъ петролейнымъ эфиромъ изъ хлороформа, причемъ первыя фракціи отбрасывались. Очищенный, представляетъ изъ себя аморфный порошокъ желтаго цвѣта, на свѣту зеленѣющій. Сѣры не содержитъ.

Опредѣленіе въ немъ брома по Каріусу:

Навѣска 0,2018 гр.: 0,1207 гр. AgBr.

$C_{20}H_{14}O_4(C_6H_4Br)_2$. Вычислено: %Br — 25,39.
Найдено: „ — 25,45.

Окисленіе производилось также, какъ и хлордезоксина. Полученная *п*-бромбензойная кислота плавилась при 251°. Выходъ — 3,9 грамма.

Изъ всего вышесказаннаго я дѣлаю заключеніе, что въ дезоксинахъ на 3 — 4 мономера клѣтчатки приходится всего лишь два фенила.

Чрезвычайно легкая окисляемость дезоксиновъ, способность присоединять двѣ частицы брома въ боковой цѣпи побудили къ изслѣдованію ихъ съ точки зрѣнія выясненія присутствія въ нихъ двойной связи. Іодное число Гюбля дало въ этомъ направленіи удовлетворительные результаты.

Іодное число для фенилдезоксина целлюлозы:

Навѣска 0,1104 гр. поглотила 12,1 куб. сант. іода съ титромъ 0,004942 гр., т. е., 0,0598 гр.

$C_{20}H_{14}O_4(C_6H_5)_2$. Вычислено: J — 53,8.
Найдено: „ — 54,2.

---

[1]) А. М. Настюковъ. О конденсаціи углеводовъ съ циклическими углеводородами.

Іодное число для фенилдезоксина глюкозы:

Навѣска 0,2045 гр. поглотила 21,9 куб. сант. іода съ титромъ 0,004942 гр., т. е., 0,1084 гр.

Найдено: J — 53,0.

Такимъ образомъ, фенилдезоксины целлюлозы и глюкозы оказались содержащими одну двойную связь на предполагаемый мономеръ съ двумя фенилами.

Наконецъ, изслѣдованіе продуктовъ сухой перегонки дезоксиновъ дало возможность причислить ихъ къ производнымъ фуранового ряда. Сухая перегонка производилась слѣдующимъ образомъ:

300 гр. мелко истертаго дезоксина смѣшиваются съ 600 гр. цинковой пыли и смѣсь разгоняется изъ вюрцевскихъ колбочекъ вмѣстимостью 120 куб. сант., причемъ колбы наполняются до одной трети. Пріемникомъ служитъ другая вюрцевская колба, въ шейку которой входитъ отводная трубка первой. Отводная трубка второй колбы соединяется съ насосомъ. Колба нагрѣвается на сѣткѣ, причемъ пламя регулируется такъ, чтобы стекло не размягчалось. Во время перегонки поддерживается давленіе въ 13—20 мм., причемъ перегонка прекращается, когда начинаетъ гнаться темный, вязкій погонъ. Тогда перегонная колба замѣняется новою, а пріемникъ остается тотъ-же самый. Послѣ того, какъ закончена перегонка всей массы, въ пріемникѣ находятся почти равные объемы воды и масла. Масло извлекается эфиромъ и сушится хлористымъ кальціемъ, вода-же изслѣдованію не подвергается. Послѣ отгонки эфира масло взвѣшивается (его обычно 57—64 гр.) и разгоняется подъ давленіемъ въ — 13 — 20 мм. Результаты перегонки таковы:

I фр.	80°—115°;	3— 6 гр.
II фр.	115°—170°;	10—12 гр.
III фр.	170°—200°;	3— 4 гр.
IV фр.	200°—230°;	27—30 гр.
V фр.	230°—300°;	4— 5 гр.

I фракція изслѣдованію не подвергалась.

II фракція послѣ многократной перегонки надъ металлическимъ натріемъ кипѣла при обыкновенномъ давленіи при 263° и при охлажденіи застывала въ кристаллы, плавящіеся при 26°. Пахнетъ апельсинной коркой. Представляетъ изъ себя дифенилметанъ.

III фракція при вымораживаніи выдѣляетъ кристаллы, идентичные съ IV фракціей.

IV фракція закристаллизовалась лишь при продолжительномъ стояніи. Кристаллы были отжаты на глиняной тарелкѣ и взвѣшены. Ихъ обычно 10—12 гр. Перекристаллизованные изъ петролейнаго эфира, спирта и эфира они представляютъ собою безцвѣтныя прямоугольныя таблицы, плавящіеся при 52°. Хорошо растворяются въ эфирѣ, хлороформѣ, ацетонѣ, ледяной уксусной кислотѣ и пр. Въ спиртѣ и петролейномъ эфирѣ при нагрѣваніи лучше, чѣмъ на холоду. При продолжительномъ храненіи (1 мѣсяцъ) на свѣту въ склянкѣ съ притертой пробкой вещество разлагается съ образованіемъ бензалдегида, констатируемаго по запаху. Въ темнотѣ постоянно.

Анализъ сожженіемъ съ окисью мѣди:

I. Навѣска 0,1079 гр.: 0,3414 гр. CO_2; 0,0616 гр. H_2O.
II. „ 0,1025 гр.: 0,3257 гр. CO_2; 0,0589 гр. H_2O.
III. „ 0,2564 гр.: 0,8138 гр. CO_2; 0,1480 гр. H_2O.

$C_{16}H_{14}O$. Вычислено: %C — 86,48; %H — 6,30.
Найдено: I „ — 86,28; „ — 6,34.
II „ — 86,67; „ — 6,38.
III „ — 86,55; „ — 6,41.

Опредѣленіе молекулярнаго вѣса по пониженію температуры замерзанія бензола:

Бензола 19,12 гр. I. Навѣска 0,0980 гр. II. Навѣска 0,3489 гр.
I. Депрессія 0,122; M = 224,2 II. Депр. 0,401; M = 222,9.

Вычислено M — *222,0.*

Опредѣленіе іоднаго числа по Гюблю:

I. Навѣска 0,3132 гр. поглотила 13,2 куб. сант. іода съ титромъ 0,02713 гр., т. е. 0,3581 гр. іода. II. Навѣска 0,2214 гр. поглотила 9,3 куб. сант. іода съ титромъ 0,02713 гр., т. е. 0,2523 гр. іода.

$C_{16}H_{14}O$. Вычислено J — 114,4.
Найдено I „ — 114,2.
II „ — 113,5.

При окисленіи 5 гр. вещества 500 куб. сант. 6% раствора перманганата получено 2,5 гр. бензойной кислоты и 2,0 гр. щавелевой, причемъ всѣ операціи велись совершенно аналогично окисленію хлордезоксина.

Вещество не даетъ реакцій ни на гидроксилъ, ни на кетонную группу. Уксусный ангидридъ, фенилгидразинъ, гидроксиламинъ, семикарбазидъ на него не дѣйствуютъ. По отношенію къ

щелочамъ вещество также представляется крайне устойчивымъ — ни спиртовыя, ни водныя щелочи его не измѣняютъ.

Сопоставляя вышеприведенныя данныя, т. е. полученіе при окисленіи бензойной кислоты, формулу $C_{16}H_{14}O$ съ одной двойной связью, съ двумя фенилами при одномъ углеродномъ атомѣ (полученіе дифенилметана!) и съ кислородомъ ангидриднаго характера, я прихожу къ заключенію, что вещество представляетъ изъ себя дифенилдигидрофуранъ.

2,5-дифенилдигидрофуранъ приготовленъ и описанъ Тиле [1]). Онъ плавится при 88° и обладаетъ аналогичной съ моимъ веществомъ растворимостью. При храненіи разлагается съ образованіемъ бензалдегида.

При дѣйствіи брома, растворенннаго въ сѣроуглеродѣ на сѣроуглеродный-же растворъ вещества появляется интенсивное зеленое окрашиваніе. При дѣйствіи крѣпкой сѣрной кислоты вещество даетъ красное окрашиваніе, зависящее, вѣроятно, отъ примѣсей, ибо при продолжительномъ кипяченіи красное окрашиваніе постепенно исчезаетъ.

Вопросъ о томъ, при какомъ углеродномъ атомѣ находятся оба фенила, при α- или β-, можетъ быть окончательно разрѣшенъ лишь при помощи синтеза, который я думаю осуществить, исходя изъ дифенилакриловой кислоты, слѣдующимъ образомъ:

$$(C_6H_5)_2C : CH . COOH \rightarrow (C_6H_5)_2 . C : CH . COH;$$

$$(C_6H_5)_2.C : CH.COH + Br.CH_2.COOC_2H_5 \rightarrow (C_6H_5)_2.C : CH.CHOH.CH_2.COOC_2H_5 \rightarrow$$

$$\rightarrow (C_6H_5)_2C : CH . CH : CH . COOH \rightarrow (C_6H_5)_2 . CBr . CH : CH . CHBr . COOH \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{array}{l} CH = CH \\ | \qquad\quad \rangle O \\ CH_2 - \underset{(C_6H_5)_2}{C} \end{array} + 2HBr + CO_2.$$

Сухая перегонка фенилдезоксина глюкозы дала совершенно тѣ-же результаты.

РЕЗЮМЕ:

1. Въ дезоксинахъ на 3—4 мономера углевода приходится два фенила, стоящихъ при одномъ углеродномъ атомѣ.

---

[1]) Lieb. Ann., **306**, 210.

2. Дезоксины имѣютъ одну двойную связь.

3. Дезоксины суть производныя фурана.

Проф. А. М. Настюкову выражаю живѣйшую благодарность за многочисленныя и цѣнныя указанія.

Москва.
20 апрѣля 1915 г.

Образованіе углекислыхъ солей щелочныхъ металловъ.

Профессора П. Меликова и М. Розенблата.

При опредѣленіи щелочныхъ металловъ въ видѣ хлористыхъ соединеній часто приходится прокаливать ихъ съ избыткомъ углекислаго аммонія. Желая рѣшить вопросъ относительно того, остается ли углекислый аммоній индифферентнымъ или вступаетъ съ хлоридами въ реакцію, мы предприняли рядъ опытовъ съ дѣйствіемъ углекислаго аммонія на хлористый натрій и хлористый калій. Если дѣйствовать въ платиновомъ тиглѣ на расплавленный хлористый натрій углекислымъ аммоніемъ, прибавляя послѣдняго постепенно, то образуется нѣкоторое количество угленатровой соли. Количество послѣдней находится въ зависимости, при всѣхъ прочихъ равныхъ условіяхъ, отъ массы углекислаго аммонія: такъ, напримѣръ, если дѣйствовать на 1 граммъ NaCl 5 граммами углекислаго аммонія, то образуется замѣтное количество соды. Если взять 10 граммовъ углекислаго аммонія на то же количество NaCl, то сода образуется въ значительномъ количествѣ. Реакція эта обратимая и происходитъ по слѣдующему уравненію:

$$2\ HaCl + (NH_4)_2CO_3 \rightleftarrows Na_2CO_3 + 2NH_4Cl.$$

Въ самомъ дѣлѣ, если къ расплавленному хлористому натрію прибавлять углекислаго аммонія съ примѣсью хлористаго аммонія, то реакція не совершается и угленатровая соль совершенно не образуется. Реакція аналогично протекаетъ съ хлористымъ каліемъ: при дѣйствіи на расплавленный хлористый калій углекислымъ аммоніемъ образуется углекаліевая соль. Количество послѣдней находится въ зависимости отъ массы углекислаго аммонія.

Такимъ образомъ, при количественномъ опредѣленіи щелочей въ присутствіи избытка углекислаго аммонія, при прокаливаніи можетъ образоваться нѣкоторое количество углекислыхъ щелочей; чтобы устранить образованіе послѣднихъ, необходимо въ

кругъ реакціи ввести нѣкоторое количество хлористаго аммонія, разумѣется, если онъ не находится вмѣстѣ съ хлоридами щелочей.

Сульфаты калія и натрія при аналогичныхъ условіяхъ не даютъ углекислыхъ солей: если дѣйствовать на расплавленные сѣрнокислый натрій и сѣрнокислый калій углекислымъ аммоніемъ, то реакція не совершается—мы не наблюдали образованія даже слѣдовъ углекислыхъ солей.

Одесса. Университетъ.

Изъ лабораторіи органической химіи Донского Политехническаго Института.

О гексилизоамилкарбинолѣ.

И. Ванина.

Настоящее изслѣдованіе является продолженіемъ начатаго мной изученія дѣйствія $NiCO_3$ [1]) на галоидгидрины жирнаго ряда, хотя оно и не закончено, тѣмъ не менѣе я, не имѣя возможности въ ближайшемъ будущемъ продолжать его, позволю себѣ сообщить полученные мной результаты.

Мной уже было показано, что $NiCO_3$ [2]) оказался отличнымъ средствомъ для отнятія HCl отъ хлоргидрина дипропилизоамилкарбинола, т. е. въ томъ случаѣ, когда галоидъ находился въ третичномъ положеніи.

Настоящее же изслѣдованіе показало аналогичное дѣйствіе $NiCO_3$ и на галоидгидринѣ вторичнаго спирта. Кромѣ того при синтезѣ для указанной цѣли вторичнаго спирта-гексилизоамилкарбинола установлено образованіе первичнаго гептиловаго.

Синтезъ гексилизоамилкарбинола.

Означенный спиртъ былъ полученъ еще въ концѣ 1911 года, о чемъ мной сообщено въ 1913 г. [3]).

Исходныя вещества: энантовый алдегидъ, бромистый изоамилъ и Mg — брались въ реакцію тщательно высушенными и свѣже перегнанными.

---

[1]) Ж. Р. Х. О., **45**, 1155.
[2]) Ж. Р. Х. О., **45**, 1159.
[3]) Ж. Р. Х. О., **45**, 1155.

На частицу алдегида бралось $1^1/_2$ ч. бромюра и $1^1/_2$ ч. Mg. Среда—сухой эфиръ.

Сначала готовился $Mg\begin{cases}Br\\CH_2-CH_2-CH(CH_3)_2\end{cases}$, а затѣмъ приливался алдегидъ. По разложеніи полученнаго сложнаго магній-органическаго комплекса водой со льдомъ и разведенный H_2SO_4, отдѣлялся образовавшійся продуктъ реакціи, промывался, сушился сплавленнымъ Na_2SO_4 и подвергался фракціонировкѣ въ разрѣженномъ пространствѣ. Необходимо отмѣтить, что эфирный растворъ продукта реакціи во всѣхъ опытахъ содержалъ полимеръ энантола,—количество котораго повидимому зависитъ отъ веденія реакціи: чѣмъ она проведена умѣреннѣе, тѣмъ полимера образовывалось менѣе.

Выходъ сырого продукта близокъ къ теоретически вычисленному.

I опытъ. На 40 гр. энантола, 78 гр. $C_5H_{11}Br$ (изо) и 14 гр. Mg. Получено сырого продукта 64 гр. Вычислено 65 гр.

II опытъ. Взято 50 гр. алдегида, 99 гр. бромюра и 16 гр. Mg. Получено—70 гр. По теоріи должно 81 гр.

III опытъ. Взято 45 гр. алдегида, 88 гр. бромюра и 15,5 гр. Mg. Получено—70 гр. По теоріи слѣдуетъ 73 гр.

Подвергнутые фракціонировкѣ 84 гр. полученнаго продукта при 20 мм. давленія дали.

1 фр.	до	122°	22 гр.
2 „	„	126°—135°	58 „
		остатокъ	2 „

Дальнѣйшимъ фракціонированіемъ получены 2 фракціи:

при 20 мм.	1 фр. до	129°	—	28 гр.
	2 „ „	130°—133°, гл. обр.	131°	—46 гр.

Обѣ фракціи изслѣдованы.

Изслѣдованіе фр. 130°—133° (20 мм.).

Анализъ сожиганіемъ съ CuO:

I. Навѣска 0,1576 гр.: 0,4496 гр. CO_2; 0,1957 гр. H_2O.
II. „ 0,1054 гр.: 0,2998 гр. CO_2; 0,1309 гр. H_2O.

$C_{12}H_{26}O$. Вычислено:		%C — 77,41;	%H — 13,97.
Найдено:	I	„ — 77,80;	„ — 13,72.
	II	„ — 77,57;	„ — 13,79.

Полученный спиртъ представляетъ собой густоватую жидкость, при охлажденіи снѣгомъ съ солью затвердѣвающую, въ спиртѣ и эфирѣ растворимую, въ водѣ — нѣтъ.

Въ одномъ изъ опытовъ полученный спиртъ при указанномъ охлажденіи не затвердѣлъ.

Молекулярный вѣсъ спирта былъ опредѣленъ приборомъ Ландсбергера:

Навѣска 0,5483 гр.: вѣсъ бензола — 31,86 гр.
Повышеніе температуры кипѣнія 0°,25; $K = 26,7$.

Найдено — 183,7. Вычислено $C_{12}H_{26}O$ — 186.

Удѣльный вѣсъ былъ опредѣленъ пикнометромъ Реньо:

Вѣсъ спирта при 0° = 4,2033 гр.;
" " " 20° = 4,1348 гр.;
Вѣсъ воды " 0° = 5,0083 гр.;

$$d\frac{0}{0} = 0,8392; \quad d\frac{20}{0} = 0,8255.$$

Реакція спирта съ фенилизоціанатомъ идетъ съ замѣтнымъ разогрѣваніемъ и даетъ кристаллическій продуктъ.

Изъ всѣхъ этихъ данныхъ, а также самаго синтеза слѣдуетъ, что мы имѣемъ спиртъ состава $C_{12}H_{26}O$ съ формулой строенія

$$\begin{array}{l} CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2\diagdown \quad \diagup OH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad C \\ \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH - CH_2 - CH_2\diagup \quad \diagdown H \end{array}$$

Назвать его можно гексилизоамилкарбинолъ или метил-2-ендеканолъ 5.

Изслѣдованіе первой фракціи.

Путемъ многократной фракціонировки первой фракціи (собранной до 129° при 20 мм.) удалось выдѣлить порцію съ т. к. 171° — 178°, гл. обр. 173° — 177° при 752,5 мм. при 20°.

Анализъ сожиганіемъ съ CuO:

Навѣска 0,0997 гр.: 0,2599 гр. CO_2; 0,1260 гр. H_2O.

$C_7H_{16}O$. Вычислено: %C — 72,41; %H — 13,79.
Найдено: " — 71,09; " — 14,04.

Въ виду недостатка углерода была выдѣлена фракція въ болѣе узкихъ предѣлахъ 173° — 175° при 755 мм. и анализирована.

Навѣска 0,1860 гр.: 0,4959 гр. CO_2; 0,2236 гр. H_2O.

$C_7H_{16}O$.	Вычислено:	%C — 72,41;	%H — 13,79.
	Найдено:	„ — 72,71;	„ — 13,35.

Дальнѣйшей обработкой фр. 173°—175° уксуснымъ ангидридомъ при нагрѣваніи на водяной банѣ полученъ продуктъ, послѣ 2-хъ перегонокъ котораго въ количествѣ 13 гр. выдѣлены слѣдующіе фракціи:

1 фр. до 188° — 43 гр.

2 фр. 189° — 194°, гл. обр. 190° — 191° — 7,2 гр.

Анализъ фр. 189° — 194°:

I. Навѣска 0,1250 гр.: 0,3138 гр. CO_2; 0,1326 гр. H_2O.

II. „ 0,0991 гр.: 0,2491 гр. CO_2; 0,1182 гр. H_2O.

$C_9H_{18}O_2$.	Вычислено:		%C — 68,35;	%H — 13,39.
	Найдено:	I	„ — 68,46;	„ — 11,78.
		II	„ — 68,55;	„ — 13,25.

Изъ приведенныхъ данныхъ несомнѣнно слѣдуетъ, что анализируемая фр. 189° — 194° есть уксусный эфиръ гептиловаго спирта, а продуктъ съ т. к. 173° — 175° — гептиловый спиртъ.

Гептиловый спиртъ, выдѣленный проф. Вагнеромъ [1]) въ аналогичномъ синтезѣ, имѣлъ т. к. 174° — 176°.

Для него же Шорлеммеръ и Гришмау [2]) даютъ—175°,5—177°,5, Кроссъ [3]) 175°,5.

Такимъ образомъ, нами установлено образованіе первичнаго нормальнаго гептиловаго спирта на ряду съ вторичнымъ гексилизоамилкарбиноломъ. Подобныя явленія уже наблюдались. Такъ дѣйствіемъ цинкпропила на энантолъ проф. Вагнеръ [4]) вмѣстѣ съ гексилпропилкарбиноломъ получилъ фракцію съ т. к. 174° — 176°, т. е. гептиловый спиртъ и подтвердилъ его натуру, получивъ уксусный эфиръ.

Образованіе гептиловаго спирта и вообще первичныхъ спиртовъ при своихъ синтезахъ вторичныхъ—Вагнеръ [5]) объясняетъ слѣд. уравненіями:

$$RCHO + Zn(C_3H_7)_2 = RCH_2OZnC_3H_7 + C_2H_6$$
$$RCH_2OZnC_3H_7 + 2H_2O = RCH_2OH + C_3H_8 + Zn(OH)_2.$$

---

[1]) Ж. Р. Х. О., **16**, 328.

[2]) Lieb. Ann., **170**, 150.

[3]) Ibid., **189**, 3.

[4]) Ж. Р. Х. О., **16**, 328.

[5]) Ж. Р. Х. О., **16**, 335.

А. И. Щербаковъ [1]), дѣйствуя цинкпропиломъ на хлористый бутирилъ получилъ дипропилкарбинолъ вмѣсто ожидаемаго трипропилкарбинола.

М. И. Коноваловъ [2]), синтезируя тотъ же спиртъ изъ дипропилкетона съ іодистымъ пропиломъ и Mg получилъ вмѣстѣ съ третичнымъ спиртомъ фр. 152° — 154°, сходную по температурѣ кипѣнія съ дипропилкарбиноломъ Щербакова 153° — 154°.

То-же самое явленіе наблюдалось авторомъ [3]) и при замѣнѣ въ только что указанномъ синтезѣ, іодистаго пропила іодистымъ изопропиломъ. Пониженіе значности спиртовъ въ приведенныхъ синтезахъ объясняется Коноваловымъ аналогично объясненію данному И. В. Богомольцемъ [4]) для вышеупомянутой реакціи А. И. Щербакова.

Это-же объясненіе можетъ быть примѣнено и въ нашемъ случаѣ, если предположить, что реакція между энантовымъ алдегидомъ, бромистымъ изоамиломъ и магніемъ протекаетъ въ двухъ направленіяхъ.

$$\text{I}\quad R-C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix} + Mg\begin{matrix}\diagup Br \\ \diagdown C_5H_{11}\end{matrix} = \begin{matrix}R\diagdown \\ C_5H_{11}\diagup\end{matrix}C\begin{matrix}\diagup OMgBr \\ \diagdown H\end{matrix}$$

$R = C_6H_{13}$.

$$\text{II}\quad R-C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix} + Mg\begin{matrix}\diagup Br \\ \diagdown C_5H_{11}\end{matrix} = \begin{matrix}R\diagdown \\ H\diagup\end{matrix}C\begin{matrix}\diagup OMgC_5H_{11} \\ \diagdown Br\end{matrix}$$

Образовавшееся же соединеніе $\begin{matrix}R\diagdown \\ H\diagup\end{matrix}C\begin{matrix}\diagup OMgC_5H_{11} \\ \diagdown Br\end{matrix}$ при разложеніи водой даетъ первичный спиртъ.

$$\begin{matrix}R\diagdown \\ H\diagup\end{matrix}C\begin{matrix}\diagup OMgC_5H_{11} \\ \diagdown Br\end{matrix} + H_2O = RCH_2OH + Mg\begin{matrix}\diagup Br \\ \diagdown OH\end{matrix} + C_5H_{10}$$

Въ ароматическомъ ряду подобное отклоненіе отмѣчено М. И. Коноваловымъ [5]), а также Сабатье и Майле [6]).

---

[1]) Ж. Р. Х. О., **13**, 343.
[2]) Ibid., **34**, 29; **36**, 228.
[3]) Ibid., **34**, 30.
[4]) Ж. Р. Х. О., **13**, 414.
[5]) Ж. Р. Х. О., **38**, 447.
[6]) C. R., *1905*, 298.

Полученіе хлоргидрина $C_{12}H_{25}Cl$.

Переходъ отъ полученнаго спирта $C_{12}H_{26}O$ къ углеводороду $C_{12}H_{24}$ былъ совершенъ черезъ хлоргидринъ. Полученіе его (хлоргидрина) насыщеніемъ спирта сухимъ HCl, какъ при охлажденіи, такъ и при нагрѣваніи идетъ трудно — выдѣленія воды не происходило.

Не выпала вода и при стояніи насыщеннаго спирта въ теченіе недѣли.

Въ виду этого хорошо насыщенный при охлажденіи спиртъ былъ запаянъ въ трубку и нагрѣтъ на водяной банѣ.

При нагрѣваніи выдѣлилась вода. Вскрывъ трубку и отдѣливъ образовавшійся хлоропродуктъ отъ воды, сушилъ его $CaCl_2$, снова насыщалъ HCl и снова нагрѣвалъ въ запаянной трубкѣ и такъ далѣе до тѣхъ поръ пока при нагрѣваніи не замѣчалось выдѣленія влажности.

Полученный такимъ образомъ хлоропродуктъ промывался одинъ разъ ледяной водой, сушился $CaCl_2$ и подвергался перегонкѣ въ разрѣженномъ пространствѣ.

Фракціонировка при 14 мм. хлоропродукта—$C_{12}H_{25}Cl$ въ количествѣ 21 гр. дала.

1 фр. до 115 . . . . 3 гр.
2 фр. 116°—121°, гл. обр. 116°—117° . . 14 гр.
Остатокъ около . . 2 „

Разгонка 2 фр. 116° — 121° дала

14 мм. 1 фр. до 115° . . . . . . 2,8 гр.
2 „ „ 116° — 119° . . 8,4 „
Остатокъ около . . 1,5 „

Анализъ фр. 116° — 119°:

0,2323 гр. дали AgCl 0,1221 гр.

Найдено:	Вычислено для $C_{12}H_{25}Cl$:
Cl — 13,00%.	17,36%.

Новая перегонка фр. 116° — 119° при 14 мм. дала.

14 мм. 1 фр. до 117° — 2,7 гр.
2 „ 118 — 19° — 4,7 „
остатокъ 0,5 „

Анализъ фр. 118° — 119°:

0,2570 гр. дали AgCl 0,1570 гр.

Найдено:	Вычислено для $C_{12}H_{25}Cl$:
Cl — 15,11%.	17,36%.

Полученныя въ послѣднемъ анализѣ цифры уже ближе къ теоріи.

Недостатокъ хлора можно объяснить предположеніемъ, что реакція въ трубкѣ вполнѣ не прошла.

Итакъ, на основаніи данныхъ опыта: образованія воды при насыщеніи продукта реакціи $C_{12}H_{26}O$ сухимъ HCl, а также образованія при этомъ, хотя и не вполнѣ чистаго, хлорюра — $C_{12}H_{25}Cl$ — слѣдуетъ, что испытуемое вещество — $C_{12}H_{26}O$ — обладаетъ спиртовой натурой.

Полученіе углеводорода $C_{12}H_{24}$.

Была произведена обработка полученнаго хлоро-продукта — $C_{12}H_{25}Cl$ — углекислымъ никкелемъ при нагрѣваніи на вудовой банѣ, въ колбѣ соединенной съ обратнымъ холодильникомъ. Температура бани была таковой, чтобы въ колбѣ поддерживалось слабое кипѣніе.

Замѣчено, что для полноты реакціи $NiCO_3$ полезнѣе вносить частями. Явленія, сопровождающія реакцію наблюдались тѣ-же самыя, что и при полученіи хлоргидрина дипропилизоамилкарбинола [1]).

По окончаніи нагрѣванія (4—5 ч.) отгонялъ образовавшійся углеводородъ паромъ, а затѣмъ, отдѣливъ отъ воды, сушилъ сплав. Na_2SO_4 и очищалъ перегонкой надъ метал. Na. Опытъ, Взято 15 гр. $C_{12}H_{25}Cl$, 9 гр. $NiCO_3$.

Получено сырого углеводорода 10 гр.

При первой перегонкѣ почти весь продуктъ перешелъ въ предѣлахъ 204° — 208° при 753 мм.

Послѣ очистки перегонкой надъ метал. Na онъ показалъ температуру 204° — 206°.

Анализъ этой порціи 204° — 206°.

I. Навѣска 0,1154 гр.: 0,3627 гр. CO_2; 0,1492 гр. H_2O.

II. „ 0,0975 гр.: 0,3049 гр. CO_2; 0,1290 гр. H_2O.

			%C	%H
$C_{12}H_{24}$.	Вычислено:		85,71;	14,28.
	Найдено:	I	85,71;	14,36.
		II	85,28;	14,70.

[1]) Ж. Р. Х. О., **45**, 1160.

Отсюда-анализированный углеводородъ имѣетъ составъ $C_{12}H_{24}$. Строеніе его можетъ быть выражено слѣд. формулами:

$$\text{I. } CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH{=}CH{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3$$

$$\text{II. } CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3$$

Назвать его можно 2-метил-ундекенъ-4 или 2-метил-ундекенъ-5.

Что-же касается реакціи, то она, какъ сообщалось раньше, на основаніи конечныхъ продуктовъ: $NiCl_2$, H_2O, CO_2 и $C_{12}H_{24}$ можетъ быть представлена уравненіемъ:

$$2\;\begin{matrix} & CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2\diagdown & & \diagup Cl \\ \begin{matrix} CH_3\diagdown \\ CH_3\diagup \end{matrix} & CH - CH_2 - CH_2\diagup & C & \diagdown H \end{matrix} + NiCO_3 =$$

$$= NiCl_2 + CO_2 + H_2O + C_{12}H_{24}.$$

Изъ факта полученія описаннаго углеводорода слѣдуетъ, что сфера примѣненія $NiCO_3$ какъ средства для отнятія галоидоводородной кислоты расширяется.

На основаніи настоящей работы, а также произведенной ранѣе [1]) можно допустить, что $NiCO_3$ окажется вполнѣ годнымъ для полученія углеводородовъ ряда C_nH_{2n} и при другихъ галоидогидринахъ, какъ третичныхъ, такъ и вторичныхъ спиртовъ жирнаго ряда.

Новочеркасскъ.
Мартъ 1915 г.

---

[1]) Ж. Р. Х. О., **45**, 1155.

Изъ химической лабораторіи Народнаго Университета имени Шанявскаго.

1,2-дифенилциклопропанъ изъ бензилиденацетофенона.

Н. Кижнера.

Бензилиденацетофенонъ, аналогично окиси мезитила, коричному алдегиду, бензилиденацетону, какъ соединеніе, содержащее комплексъ: $>C:CH.CO$, при дѣйствіи гидразина переходитъ въ пиразолиновое основаніе по такой схемѣ:

$$C_6H_5CH:CH.CO.C_6H_5 + N_2H_4 \rightarrow C_6H_5\overset{\diagup CH_2 \diagdown}{CH} \quad C-C_6H_5 + H_2O \quad (\text{кольцо: } CH-CH_2-C=N-NH-CH)$$

3,5-дифенилпиразолинъ.

Дифенилпиразолинъ при каталитическомъ разложеніи съ выдѣленіемъ азота даетъ 1,2-дифенилциклопропанъ:

$$C_6H_5-CH\langle CH_2,\ NH-N=\rangle C-C_6H_5 \rightarrow C_6H_5-CH-CH-C_6H_5\ (\text{с } CH_2 \text{ в цикле}) + N_2.$$

3,5-Дифенилпиразолинъ.

Къ раствору 50 куб. сант. $90^0/_0$-гидрата гидразина въ 50 куб. сант. спирта прибавляется въ нѣсколько пріемовъ горячій растворъ 100 гр. бензилиденацетофенона въ 200 куб. сант. спирта; лимонножелтый растворъ кетона при смѣшиваніи съ растворомъ гидразина быстро обезцвѣчивается; реакція сопровождается значительнымъ выдѣленіемъ тепла; послѣ введенія всего кетона спиртъ и избытокъ гидразина были отогнаны изъ масляной бани (температура бани 140°). Послѣ прибавленія къ остатку воды маслообразное основаніе при охлажденіи застываетъ въ бѣлую кристаллическую массу. Основаніе, промытое водой, высушивалось въ вакуумѣ надъ сѣрной кислотой, послѣ чего оно можетъ служить для полученія углеводорода безъ дальнѣйшей очистки.

Дифенилпиразолинъ трудно растворяется въ холодномъ спиртѣ, довольно легко въ горячемъ; изъ горячаго спиртоваго раствора при медленномъ охлажденіи получаются прекрасно образованныя прозрачныя квадратныя пластинки; при быстромъ охлажденіи образуются игольчатые кристаллы.

Дифенилпиразолинъ плавится при 88°. Основаніе чрезвычайно легко окисляется кислородомъ воздуха, что отражается на результатахъ анализа. Для приготовленія аналитическаго препарата кристаллы изъ спиртового раствора выкладывались на пористую пластинку; послѣдняя оставлялась на нѣсколько часовъ въ вакуумѣ надъ сѣрной кислотой; получается бѣлая масса, но во время взвѣшиванія она всетаки на поверхности успѣваетъ пожелтѣть вслѣдствіе окисленія.

Опредѣленіе N:

Навѣска 0,1566 гр.: 17,0 куб. сант. N (19°; 741 мм.).

$C_{15}H_{14}N_2$. Вычислено $^0/_0$N — 12,64.
Найдено „ — 12,11.

Если дифенилпиразолинъ въ видѣ рыхлой кристаллической массы оставить на воздухѣ, то окисленіе идетъ такъ быстро, что масса на глазахъ размякаетъ; въ то же время происходитъ сильное разогрѣваніе всей массы основанія.

Легкая окисляемость дифенилпиразолина не представляетъ какой-либо исключительной особенности, свойственной данному основанію; это общее свойство основаній пиразолиноваго ряда; приходилось наблюдать даже вспышку при соприкосновеніи съ воздухомъ паровъ кипящаго пиразолиноваго основанія (изъ пулегона).

Хлористоводородная соль дифенилпиразолина $C_{15}H_{14}NHCl$. При прибавленіи къ спиртовому раствору 15 гр. основанія 50 куб. сант. дымящей соляной кислоты черезъ нѣкоторое время выпадаетъ кристаллическій осадокъ соли. При кристаллизаціи изъ метиловаго спирта получаются безцвѣтныя квадратныя пластинки; соль плавится при 220°—221° съ выдѣленіемъ газовъ.

Опредѣленіе N:

Навѣска 0,1487 гр.: 14,8 куб. сант. N (24°; 744 мм.).

$C_{15}H_{15}N_2Cl$. Вычислено $^0/_0$N — 10,83.
Найдено „ — 10,89.

При кипяченіи HCl-соли въ спиртовомъ растворѣ съ соляной кислотой никакого измѣненія не происходитъ; выдѣленное послѣ этого свободное основаніе ничѣмъ не отличается отъ первона-

чальнаго какъ по внѣшней кристаллической формѣ, такъ и по температурѣ плавленія (88°).

Нитрозодифенилпиразолинъ

$$\begin{array}{ccc} & CH_2 & \\ & / \quad \backslash & \\ C_6H_5CH & & CC_6H_5. \\ | & & // \\ N & — & N \\ | & & \\ NO & & \end{array}$$

Къ раствору HCl-соли дифенилпиразолина въ водномъ метиловомъ спиртѣ прибавляется водноспиртовой растворъ азотистокислаго натрія; быстро начинаетъ выпадать обильный игольчатый осадокъ нитрозодифенилпиразолина; изъ горячаго спиртового раствора нитрозосоединеніе выдѣляется въ видѣ золотистыхъ иголъ; точка плавленія 140° съ выдѣленіемъ газовъ.

Опредѣленіе N:

Навѣска 0,1442 гр.: 22,4 куб. сант. N (23°; 743 мм.).

$C_{15}H_{13}N_3O$. Вычислено $^0/_0$N — 16,74.
Найдено „ — 17,02.

1,2-Дифенилциклопропанъ

$$\begin{array}{c} C_6H_5 . CH — CH . C_6H_5 \\ \backslash \quad / \\ CH_2 \end{array}$$

При нагрѣваніи дифенилпиразолина съ кусочками ѣдкаго кали и кусочками платинированной пористой пластинки наступаетъ бурное разложеніе съ выдѣленіемъ азота; нагрѣваніе необходимо только въ самомъ началѣ; какъ только началось разложеніе, оно продолжается само собою до конца, причемъ почти весь углеводородъ перегоняется въ пріемникъ. Отводную трубку нужно брать по возможности болѣе широкаго діаметра; если брать обычнаго діаметра отводную трубку, то значительное количество углеводорода вслѣдствіе бурнаго выдѣленія азота не успѣваетъ охладиться и въ видѣ паровъ увлекается быстрой струей азота.

Углеводородъ въ эфирномъ растворѣ былъ нѣсколько разъ промытъ соляной кислотой и водой и высушенъ поташемъ. Послѣ отгонки эфира углеводородъ былъ перегнанъ надъ натріемъ.

1,2-Дифенилциклопропанъ кипитъ при 307°,5 при 741 мм.; при 149° при 9,5 мм.

Анализъ:

1. Навѣска 0,2080 гр.: 0,7078 гр. CO_2; 0,1378 гр. H_2O.
2. „ 0,2540 гр.: 0,8629 гр. CO_2; 0,1666 гр. H_2O.

$C_{15}H_{14}$. Вычислено $^0/_0$C — 92,74.
$^0/_0$H — 7,26.

		I	II
Найдено	$^0/_0$C —	92,81;	92,65.
	$^0/_0$H —	7,41;	7,34

Удѣльный вѣсъ:

Вѣсъ углеводорода при 20° = 2,6821 гр.
„ воды „ 4° = 2,5998 гр.

$$d\frac{20}{4} = 1,0317.$$

Показатель преломленія $n\frac{D}{20} = 1,5967$.

Мол. рефр.: $C_{15}H_{14}|\overline{6}$. Вычислено $R^2 = 62,47$.
Найдено „ = 64,01.

Экзальтація = 1,54.

Съ такими же свойствами былъ полученъ углеводородъ изъ основанія, выдѣленнаго изъ хлористоводородной соли послѣ продолжительнаго кипяченія послѣдней съ соляной кислотой. Углеводородъ кипѣлъ при 306°,6 при 743 мм.

Удѣльный вѣсъ:

Вѣсъ углеводорода при 20° = 2,6828 гр.
„ воды „ 4° = 2,5998 гр.

$$d\frac{20}{4} = 1,0319.$$

Показатель преломленія $n\frac{D}{20} = 1,5960$.

Молек. рефр.: найдено $R^2 = 64,04$.

Экзальтація = 1,57.

Углеводородъ остается жидкимъ при охлажденіи до — 25°.

Хотя молекулярная рефракція углеводорода соотвѣтствуетъ непредѣльному углеводороду съ 7 двойными связями

$$[C_{15}H_{14}|\overline{7}\ R^2 = 64,19],$$

тѣмъ не менѣе превращенія углеводорода, также какъ и способъ его происхожденія, не оставляютъ никакого сомнѣнія, что углеводородъ представляетъ производное циклопропана.

Углеводородъ чрезвычайно медленно реагируетъ съ хамелеономъ: въ теченіе 1 — 2 часовъ незамѣтно измѣненія окраски слабаго раствора этого реагента. Съ бромомъ углеводородъ, напротивъ,

реагируетъ очень легко; растворъ углеводорода въ укусной кислотѣ присоединяетъ бромъ съ разогрѣваніемъ, какъ и другія двузамѣщенныя производныя циклопропана. Продуктъ соединенія съ бромомъ — не кристаллизующаяся густая жидкость. Можно предполагать, что соединеніе дифенилциклопропана съ бромомъ идетъ въ такомъ направленіи:

$$\underset{\diagdown CH_2 \diagup}{C_6H_5CH - CHC_6H_5} + Br_2 \rightarrow C_6H_5 . CHBr . CH_2 . CHBr . C_6H_5.$$

Дѣйствіе сѣрной кислоты на дифенилциклопропанъ.

6 куб. сант. углеводорода растворены въ 50 куб. сант. спирта и къ раствору прибавлено 3 куб. сант. конц. сѣрной кислоты; смѣсь въ теченіе 3 часовъ кипятилась съ обратнымъ холодильникомъ; смѣсь разбавлена была послѣ этого водой и послѣ отгонки спирта углеводородъ былъ извлеченъ эфиромъ. Углеводородъ, какъ показываютъ его физическія свойства, остался безъ измѣненія. Онъ кипѣлъ при 306,°5, при 734 мм.

Удѣльный вѣсъ:

Вѣсъ углерода при 20° = 1,1244 гр.
„ воды „ 4° = 1,0890 гр.

$$d\frac{20}{4} = 1{,}0325.$$

Показатель преломленія $n\frac{D}{20} = 1{,}5994$.
Молек. рефракція: найдено $R^2 = 64{,}26$.
Вычислено для $C_{15}H_{14}|\overline{6}$. „ = 62,47.
Экзальтація = 1,79.

Къ хамелеону углеводородъ также пассивенъ, какъ и исходный; съ бромомъ также получается жидкій бромидъ.

Соединеніе 1,2-дифенилциклопропана съ бромистымъ водородомъ и переходъ въ непредѣльные углеводороды $C_{15}H_{14}$.

Присоединеніе бромистаго водорода къ 1,2-дифенилциклопропану, если придерживаться обычныхъ правильностей, должно идти въ такомъ направленіи:

$$1)\quad \underset{\diagdown CH_2 \diagup}{C_6H_5.CH - CH.C_6H_5} + BrH \rightarrow \underset{|\; CH_3}{C_6H_5CH} - CHBrC_6H_5$$

Но, какъ показываетъ опытъ, присоединеніе бромистаго водорода къ 1,2-дифенилциклопропану идетъ не въ одномъ только указанномъ направленіи; послѣднее является только преобладающимъ, но одновременно идетъ присоединеніе бромистаго водорода и въ обратномъ порядкѣ при одномъ и томъ же мѣстѣ разрыва триметиленоваго кольца:

$$2)\quad \underset{\diagdown\ \diagup \atop CH_2}{C_6H_5CH - CH.C_6H_5} + BrH \rightarrow \underset{| \atop CH_2Br}{C_6H_5CH} - CH_2.C_6H_5$$

Первый бромидъ жидкій, при разложеніи ѣдкимъ кали переходитъ въ извѣстный α-метилстилбенъ

$$C_6H_5 . \underset{| \atop CH_3}{C} = CH . C_6H_5$$

Второй кристаллическій, при тѣхъ же условіяхъ даетъ 1,1-фенилбензилэтиленъ:

$$C_6H_5 . \underset{\| \atop CH_2}{C} - CH_2 . C_6H_5.$$

Бромистый водородъ присоединялся въ уксуснокисломъ растворѣ; смѣсь 20 куб. сант. дифенилциклопропана и 30 куб. сант. насыщеннаго уксуснокислаго раствора бромистаго водорода нагрѣвалась въ склянкѣ Линтнера при 100° въ теченіе 3 часовъ. Во время нагрѣванія углеводородъ перешелъ въ растворъ.

При охлажденіи реакціонной смѣси въ ледяной водѣ начали выдѣляться игольчатые кристаллы бромида и, наконецъ, вся смѣсь застываетъ какъ бы въ сплошную кристаллическую массу. Послѣ прибавленія небольшого количества ледяной уксусной кислоты кристаллическій бромидъ былъ отфильтрованъ съ помощью насоса и высушенъ на пористой пластинкѣ въ вакуумѣ надъ сѣрной кислотой и ѣдкимъ кали; изъ фильтра послѣ прибавленія воды выпалъ жидкій бромидъ, который былъ извлеченъ эфиромъ.

Кристаллическаго бромида получено 9 гр. Въ другомъ опытѣ изъ 30 куб. сант. углеводорода получено 12 гр. кристаллическаго бромида.

Выходы кристаллическаго бромида: въ первомъ опытѣ—30,8% противъ теоретическаго, во второмъ 27,4%.

Въ третьемъ опытѣ растворъ дифенилциклопропана въ уксусной кислотѣ былъ насыщенъ бромистымъ водородомъ при охлажденіи ледяной водой; введено 18 гр. BrH; затѣмъ смѣсь нагрѣвалась при 100° въ теченіе 4 часовъ. При такихъ условіяхъ получено было изъ 17 куб. сант. углеводорода 12 гр. кристаллическаго бромида, т. е. 47,3% противъ теоретическаго выхода.

Кристаллическій бромидъ трудно растворяется въ холодномъ бензолѣ, легко въ горячемъ; при охлажденіи бензольнаго раствора получаются четыреугольныя, удлиненныя косыя пластинки; темп. плав. 161° — 161,5°; при плавленіи происходитъ выдѣленіе бромистаго водорода. Бромистый водородъ вообще легко отщепляется отъ бромида; при кристаллизаціи, напр., бромида изъ горячаго спирта получается продуктъ, въ которомъ оказалось только 9,9% Br, тогда какъ теоретическое содержаніе брома въ $C_{15}H_{15}Br$ соотвѣтствуетъ 29,13%.

α-Метилстилбенъ $C_6H_5C(CH_3) = CH . C_6H_5$

Жидкій бромидъ былъ разложенъ водноспиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали при кипяченіи на водяной банѣ въ теченіе 2 часовъ. Послѣ отгонки спирта маслянистый остатокъ былъ извлеченъ эфиромъ; вытяжка промыта водой и высушена. Послѣ отгонки эфира остатокъ закристаллизовался. Галоида нѣтъ и слѣдовъ.

Что жидкій бромидъ не содержитъ сколько-нибудь замѣтныхъ примѣсей кристаллическаго бромида, на это указываетъ индивидуальность полученнаго углеводорода. Неочищенный углеводородъ кипѣлъ при 305° — 306° при 751 мм. (углеводородъ изъ кристаллическаго бромида, какъ будетъ видно изъ дальнѣйшаго изложенія, кипитъ значительно ниже: 289°). Закристаллизовавшійся при охлажденіи углеводородъ былъ отжатъ на холоду отъ примѣси маслянистаго вещества и перекристаллизованъ изъ метиловаго спирта.

Изъ горячаго раствора при охлажденіи получаются ромбическія таблицы или нѣсколько вытянутыя шестиугольныя пластинки; изъ этиловаго спирта выдѣляются почти квадратныя пластинки, т. пл. 82°; кипитъ при 308° при 757 мм. Метилстилбенъ, полученный изъ дезоксибензоина дѣйствіемъ CH_3MgI плавится при 83°.

1,1-Фенилбензилэтиленъ $C_6H_5 . C(=CH_2) — CH_2 . C_6H_5$

Кристаллическій бромидъ (т. п. 161°) очень легко разлагается при кипяченіи съ водноспиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали. Углеводородъ былъ извлеченъ эфиромъ. Послѣ отгонки эфира остатокъ закристаллизовывался при охлажденіи. Продуктъ былъ отжатъ на холоду на пористой пластинкѣ. Углеводородъ кипитъ при 289° при 757 мм. Изъ метиловаго спирта кристаллизуется въ длинныхъ призматическихъ кристаллахъ или въ видѣ 6-угольныхъ пластинокъ; точка плавленія 48°.

Анализъ:

Навѣска 0,1802 гр.: 0,6115 гр. CO_2; 0,1189 гр. H_2O.

$C_{15}H_{14}$. Вычислено:	%C	— 92,74.
	%H	— 7,26.
Найдено:	%C	— 92,55.
	%H	— 7,38.

При кристаллизаціи углеводорода въ присутствіи слѣдовъ брома или іода точка плавленія не измѣняется. Эти опыты были сдѣланы въ виду того, что сперва явилось предположеніе, что полученный углеводородъ представляетъ стереоизомерную форму α-метилстилбена подобно изостилбену.

Разница въ температурахъ кипѣнія метилстилбена и 1,1-фенилбензилэтилена вполнѣ соотвѣтствуетъ разности температуръ кипѣнія аналогичныхъ по строеніе углеводоровъ: пропенилбензола аллилбензола:

	т. к.			т. к.	
$C_6H_5C(CH_3) = CH . C_6H_5$	308°	19°	$CH_3CH = CHC_6H_5$	176°	21°
$C_6H_5 — C(C_6H_5CH_2) = CH_2$	289°		$C_6H_5CH_2 . CH = CH_2$	155°	

Переходъ α-метилстилбена въ 1,1-фенилбензилэтиленъ и обратно.

α-Метилстилбенъ нагрѣвался въ склянкѣ Линтнера съ растворомъ бромистаго водорода въ уксусной кислотѣ при 100° въ теченіе 3 часовъ. Полученный бромидъ былъ извлеченъ эфиромъ. Послѣ отгонки эфира жидкій бромидъ частью закристаллизованъ;

кристаллы отжаты на пористой пластинкѣ и перекристаллизованы изъ бензола; бромидъ кристаллизуется въ игольчатыхъ кристаллахъ; т. пл. 158°.

Кристаллическій бромидъ былъ разложенъ водноспиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали при кипяченіи на водяной банѣ. Углеводородъ извлеченъ эфиромъ. Послѣ отгонки эфира осталась жидкость, которая закристаллизовалась послѣ введенія кристаллика 1,1-фенилбензилэтилена; кристаллы были отжаты на пористой пластинкѣ и перекристаллизованы изъ метиловаго спирта; углеводородъ кристаллизуется въ 6-угольныхъ пластинкахъ; точ. плавленія 47°—48°.

Углеводородъ по свойствамъ тождественъ съ описаннымъ выше 1,1-фенилбензилэтиленомъ.

Такимъ же точно образомъ оказалось возможнымъ перейти и обратно: отъ 1,1-фенилбензилэтилена къ α-метилстилбену.

Растворъ 1,1-фенилбензилэтилена въ уксусной кислотѣ былъ смѣшанъ съ уксуснокислымъ растворомъ бромистаго водорода и смѣсь въ теченіе сутокъ оставалась при комнатной температурѣ. При разбавленіи водой полученъ бромидъ въ видѣ маслянистой, не кристаллизовавшейся жидкости. Бромидъ былъ разложенъ водноспиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали при кипяченіи, а затѣмъ углеводородъ былъ извлеченъ эфиромъ. Послѣ испаренія эфира осталась жидкость, которая при стояніи въ вакуумѣ частью закристаллизовалась. Кристаллы отжаты на пористой пластинкѣ и перекристаллизованы изъ метиловаго спирта; углеводородъ кристаллизуется въ видѣ ромбическихъ пластинокъ съ темп. плавленія 84°. Свойства α-метилстилбена.

Переходъ 1,1-фенилбензилэтилена въ α-метилстилбенъ легко объяснить нижеслѣдующими схемами:

$$\underset{\underset{CH_2}{\parallel}}{C_6H_5-C}-CH_2C_6H_5 + BrH \rightarrow \underset{\underset{CH_3}{|}}{C_6H_5-CBr}-CH_2C_6H_5 \rightarrow$$

$$\rightarrow BrH + \underset{\underset{CH_3}{|}}{C_6H_5.C}=CH.C_6H_5$$

Чтобы объяснить обратный переходъ: α-метилстилбена въ 1,1-фенилбензилэтиленъ приходится допустить, что при дѣйствіи бромистаго водорода на α-метилстилбенъ процессъ присоединенія бромистаго водорода сопровождается предварительной изомериза-

ціей бромида, а именно: превращеніемъ третичнаго бромида въ первичный (т. п. 158°).

$$C_6H_5C(CH_3) = CHC_6H_5 + BrH \rightarrow C_6H_5CBr(CH_3) - CH_2C_6H_5 \rightarrow C_6H_5CH(CH_2Br) - CH_2.C_6H_5$$

$$\rightarrow C_6H_5C(=CH_2) - CH_2.C_6H_5$$

Москва.
Мартъ 1915 г.

Изъ химической лабораторіи Народнаго Университета имени Шанявскаго.

Триметилэтилметанъ изъ пинаколинкетона.

Н. Кижнера.

Переходъ пинаколинкетона въ триметилэтилметанъ легко осуществляется съ помощью нашего метода:

$$(CH_3)_3 : C . CO . CH_3 \rightarrow (CH_3)_3C . C(=NNH_2) . CH_3 \rightarrow (CH_3)_3C . CH_2 . CH_3 + N_2$$

Пинаколинкетонъ сравнительно съ другими кетонами медленно реагируетъ съ гидратомъ гидразина. Гидразонъ получался такимъ образомъ: къ кипящему раствору 40 куб. сант. 90%-гидрата гидразина въ 50 куб. сант. спирта небольшими порціями было прибавлено 50 гр. пинаколинкетона. Послѣ двухчасового кипяченія съ обратнымъ холодильникомъ спиртъ и избытокъ гидразина были отогнаны изъ масляной бани при 140°; остатокъ высушенъ сплавленнымъ поташемъ и перегнанъ.

Гидразонъ пинаколинкетона

$$(CH_3)_3C(=N.NH_2) . CH_3$$

кипитъ при 162° при 740 мм.

Опредѣленіе N:

Навѣска 0,1550 гр.; 34,9 куб. сант. N (16°; 741 мм.).

$C_6H_{14}N_2$. Вычислено: $^0/_0$N — 24,56.
Найдено: „ — 25,44.

Основаніе во всѣхъ пропорціяхъ растворяется въ водѣ, растворъ основанія въ соляной кислотѣ при нагрѣваніи на водяной банѣ сполна разлагается на пинаколинкетонъ и соль гидразина; выдѣленный при этомъ пинаколинкетонъ кипѣлъ при 105° при 747 мм.

Триметилэтилметанъ $(CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

Вслѣдствіе низкой температуры кипѣнія основаніе при перегонкѣ съ обычными катализаторами (KOH и Pt) не разлагается на углеводородъ; въ такихъ случаяхъ необходимо вести разложеніе въ запаянныхъ трубкахъ при болѣе высокой температурѣ.

Въ каждую трубку запаивалось по 4 куб. сант. основанія вмѣстѣ съ кусочками ѣдкаго кали и кусочками платинированной пористой пластинки. Нагрѣваніе продолжалось 8 часовъ при 180°. При такихъ условіяхъ разлагается на углеводородъ около 75$^0/_0$ основанія.

Углеводородъ былъ промытъ нѣсколько разъ водой для удаленія неизмѣнившагося основанія и перегнанъ надъ натріемъ.

Углеводородъ весь кипѣлъ при 49° при 738 мм.

Удѣльный вѣсъ:

Вѣсъ углеводорода при 0° = 1,7334 гр.
„ „ „ 20° = 1,6862 гр.
„ воды „ 4° = 2,5998 гр.

$$d\frac{0}{4} = 0{,}6667; \quad d\frac{20}{4} = 0{,}6486.$$

Показатель преломленія $n\frac{D}{20} = 1{,}3704$.

Молек. рефр. C_6H_{14}. Вычислено: $R^2 = 29{,}72$.
Найдено: „ = 30,02

Москва.
Мартъ 1915 г.

Изъ технической лабораторіи Новороссійскаго Университета.

Реакція сложныхъ эфировъ съ іодмагнійалкоголятами.

Г. Л. Стадникова.

Въ сообщеніи по поводу образованія сложныхъ эфировъ синтезируемыхъ спиртовъ въ реакціи Гриньяра [1]) мною была указана реакція, ведущая къ образованію этихъ эфировъ, и были приведены опыты превращенія этиловаго эфира уксусной кислоты въ уксусные эфиры бензгидрола и β-метилциклогексанола при взаимодѣйствіи перваго съ іодмагнійалкоголятами соотвѣтствующихъ спиртовъ.

Органическая химія уже раньше располагала реакціей, позволяющей получать сложные эфиры высокомолекулярныхъ спиртовъ при сравнительно низкой температурѣ; J. Houben [2]) показалъ, что при дѣйствіи хлорангидридовъ и ангидридовъ кислотъ на іодмагнійалкоголяты получаются въ хорошихъ выходахъ соотвѣтствующіе сложные эфиры. Такъ какъ, однако, хлорангидриды и ангидриды для нѣкоторыхъ кислотъ являются мало доступными, а метиловый и этиловый эфиры легко доступны (амино- и иминокислоты), а между тѣмъ синтезъ эфировъ высокомолекулярныхъ спиртовъ для такихъ кислотъ можетъ иногда явиться желательнымъ, то и была испробована приложимость этой реакціи для синтеза эфировъ нѣсколькихъ кислотъ. Опыты показали, что наряду съ другими методами синтеза сложныхъ эфировъ можно пользоваться и этимъ, иногда же разсматриваемая реакція будетъ имѣть и нѣкоторыя преимущества; можно прямо посовѣтовать воспользоваться этой реакціей, если надо приготовить сложный эфиръ высокомолекулярнаго спирта, который въ свою очередь приходится синтезировать при помощи одной изъ реакцій Гриньяра; въ этомъ случаѣ къ полученному въ реакціи Гриньяра іодмагнійалкоголяту слѣдуетъ прибавить этиловый эфиръ соотвѣтствующей кислоты и кипятить смѣсь на банѣ въ теченіе 20 — 30 часовъ.

Обычно реакція проводилась слѣдующимъ образомъ: приготовленный въ условіяхъ Гриньяра метил- или этил-магнійіодидъ разлагался соотвѣтствующимъ спиртомъ при охлажденіи ледяной

[1]) Ж. Р. Х. О., **46**, 887.

[2]) Ber., **39**, 1736.

водой; къ полученному алкоголяту прибавлялся этиловый или метиловый эфиръ соотвѣтствующей кислоты и смѣсь нагрѣвалась на банѣ до кипѣнія эфира; затѣмъ продуктъ реакціи разлагался при охлажденіи слабой сѣрной кислотой, эфирная вытяжка промывалась и сушилась; наконецъ, сложный эфиръ фракціонировался послѣ удаленія растворителя.

Надо думать, что бромиды будутъ болѣе пригодны для синтеза алкоголятовъ въ этой реакціи; при пользованіи іодидами, какъ исходными матеріалами, приходилось наблюдать почти во всѣхъ случаяхъ синтеза высокомолекулярныхъ сложныхъ эфировъ образованіе какихъ-то высококипящихъ іодидовъ, разлагавшихся при перегонкѣ и окрашивавшихъ іодомъ полученный эфиръ. Избавиться окончательно отъ примѣси этихъ іодидовъ удавалось только храненіемъ эфирнаго раствора сложнаго эфира на свѣту въ теченіе 7—10 дней и періодическими промываніями водной щелочью. Иногда же удавалось избавиться отъ примѣси іодида двукратной перегонкой сложнаго эфира съ мелко раздробленной мѣдью (Naturkupfer C).

Описываемые ниже опыты показали, что наиболѣе удовлетворительные результаты получаются какъ разъ для такихъ кислотъ, ангидриды и хлорангидриды которыхъ являются мало доступными.

При изученіи этой реакціи естественно возникъ вопросъ, всегда ли можетъ итти замѣщеніе въ сложномъ эфирѣ одного спиртоваго радикала на другой, а также какъ будетъ протекать эта реакція въ томъ случаѣ, когда радикалъ сложнаго эфира будетъ близокъ по своей массѣ къ радикалу іодмагнійалкоголята; вопросы эти получили отвѣты, хотя и далеко не полные.

Оказалось, что съ приближеніемъ характера спирта къ характеру фенола реакція замѣщенія въ сложномъ этиловомъ эфирѣ протекаетъ менѣе полно, и наконецъ іодмагнійфенолятъ совершенно не реагируетъ съ уксусноэтиловымъ эфиромъ. Въ случаѣ близости по массѣ участвующихъ въ реакціи радикаловъ, но различія въ ихъ характерѣ, радикалъ съ болѣе положительнымъ характеромъ, хотя бы и съ меньшей массой, вытѣсняетъ изъ сложнаго эфира радикалъ большей массы, не приближающійся по характеру къ отрицательному (метил- и бензгидрилрадикалы).

Не остается также безъ вліянія на замѣщеніе въ эфирѣ одного радикала другимъ и величина молекулярнаго вѣса кислоты; при замѣщеніи этила на ментилъ въ бензойноэтиловомъ эфирѣ реакція протекаетъ медленно, и выходъ ментиловаго эфира даже при про-

должительномъ нагрѣваніи не достигаетъ той величины, какая получалась для эфировъ уксусной и пропіоновой кислотъ.

Интересно было также изучить отношеніе іодмагнійалкоголятовъ къ амидамъ кислотъ; извѣстно, что амиды кислотъ при повышенной температурѣ реагируютъ со спиртами въ сторону образованія сложныхъ эфировъ и амміака или же аминовъ [1]); извѣстно также, что съ этилатомъ натрія [2]) ацетамидъ реагируетъ въ сторону образованія этиламина; оказалось, однако, что іодмагнійалкоголяты съ амидами не реагируютъ.

Не реагируютъ также со сложными эфирами и амидами кислотъ іодмагніевыя производныя вторичныхъ аминовъ Менье [3]).

Экспериментальная часть.

Былъ повторенъ опытъ синтеза бензгидрилуксуснаго эфира [4]); оказалось, что при взаимодѣйствіи іодмагнійалкоголята бензгидрола съ этиловымъ эфиромъ уксусной кислоты при обыкновенной температурѣ дѣйствительно происходитъ только замѣщеніе этила на бензгидрилъ; другія реакціи при этомъ не имѣютъ мѣста. Полученный бензгидрилуксусный эфиръ легко отдѣляется отъ примѣси бензгидрола обработкой при обыкновенной температурѣ легкимъ петролейнымъ эфиромъ, въ которомъ бензгидролъ не растворимъ.

Бензгидролуксусный эфиръ кипѣлъ при 173° и 13 мм.

0,1668 гр. вещ.: 0,0935 гр. H_2O и 0,4915 гр. CO_2.

Найдено:	Вычислено для $C_{15}H_{14}O_2$:
H = 6,27%.	6,25%.
C = 80,37%.	79,60%.

Если же эту реакцію вести при нагрѣваніи на банѣ до кипѣнія эфира, то въ результатѣ получаются простые эфиры бензгидрола, этому вопросу будетъ посвящена особая статья.

Ментилуксусный эфиръ. 0,2 мол. іодмагнійментолята въ 150 куб. сант. абс. эфира при нагрѣваніи съ 0,4 мол. этилуксуснаго эфира въ теченіе 20 часовъ дали 37 гр. кипѣвшаго при 131° (40 мм.) ментилуксуснаго эфира; выходъ чистаго эфира составилъ 93% теоретическаго.

---

[1]) Бобиньи. C. R., **95**, 646; Бонцъ. Zeit. phys. Chem., **2**, 865; Emmet Reid, Cbl. *1911*, I, 648.

[2]) R. Seifert. Ber., **18**, 1357.

[3]) C. R., **136**, 758.

[4]) Стадниковъ. Ж. Р. Х. О., **46**, 887.

При новой перегонкѣ весь эфиръ перешелъ при 113° и 19 мм.

0,1459 гр. вещ.: 0,1436 гр. H_2O и 0,3868 гр. CO_2.

Найдено:	Вычислено для $C_{12}H_{22}O_2$:
H = 11,01%.	11,21%.
C = 72,32%.	72,64%.

Для эфира найдено $[\alpha]_D$ = — 79°,2;
Н. М. Кижнеръ [1]) даетъ „ = — 79°,26;
А. А. Чугаевъ [2]) „ „ = — 79°,42 и темп. кип. 108° (15 мм.).

Ментилпропіоновый эфиръ. 0,2 мол. іодмагнійалколята ментола въ 150 ксм. абс. эфира при нагрѣваніи съ 21 гр. этилпропіоноваго эфира въ теченіе 16 часовъ дали ментилпропіоновый эфиръ съ т. к. 122° — 123° при 18 мм.; выходъ чистаго эфира составилъ 80% теоретическаго.

0,1778 гр. вещ.: 0,1809 гр. H_2O и 0,4776 гр. CO_2.

Найдено:	Вычислено для $C_{13}H_{24}O_2$:
H = 11,38%.	11,42%.
C = 73,27%.	73,50%.

Ментилбензойный эфиръ. 0,2 мол. іодмагнійментолята въ 150 куб. сант. абсолютнаго эфира при кипяченіи съ 30 гр. бензойноэтиловаго эфира въ теченіе 20 часовъ дали 20 гр. ментилбензойнаго эфира съ т. к. 191°—192° при 18 мм. и т. пл. 54°,5—55°; выходъ составилъ 38% теоретическаго.

При второмъ опытѣ съ тѣми же количествами исходныхъ матеріаловъ нагрѣваніе на банѣ до кипѣнія эфира продолжалось 40 часовъ; ментилбензойнаго эфира съ т. кип. 189 — 190° при 16 мм. получено 34 гр.; выходъ составилъ 64,6% теоретическаго. Ментилбензойный эфиръ перекристаллизованъ изъ спирта; плавился при 54°,5—55°; Л. А. Чугаевъ [3]) даетъ для этого эфира т. пл. 54,5°.

0,1687 гр. вещ.: 0,1377 гр. H_2O и 0,4823 гр. CO_2.

Найдено:	Вычислено для $C_{17}H_{24}O_2$:
H = 9,13%.	9,32%.
C = 77,99%.	78,39%.

Ментиловый эфиръ иминодиукусной кислоты. Къ 0,2 мол. іодмагнійментолята въ 150 куб. сант. абс. эфира прибавлено 17,5 гр. этиловаго эфира иминодиуксусной кислоты [4]);

---

[1]) Ж. Р. Х. О., **27**, 480.

[2]) Ber., **31**, 364.

[3]) l. c.

[4]) Стадниковъ. „Изслѣдованіе амино-, имино- и нитрило-кислотъ". М. 1910.

послѣ прибавленія эфира иминокислоты образовался объемистый хлопьевидный осадокъ, растворившійся черезъ полчаса при кипяченіи на банѣ; послѣднее продолжалось въ теченіе 36 часовъ. Продуктъ реакціи послѣ удаленія растворителя подвергнутъ перегонкѣ въ вакуумѣ; до 180° при 15 мм. отогналось очень мало; оставшееся въ перегонной колбѣ масло вылито въ чашку, гдѣ оно вскорѣ и застыло. Вещество это оказалось очень легко растворимымъ въ обычныхъ растворителяхъ (эфиръ, метиловый и этиловый спирты, ацетонъ, бензолъ, уксусный эфиръ, лигроинъ, хлороформъ, четыреххлористый углеродъ); перекристаллизовать вещество не удалось. Оно было перегнано въ вакуумѣ; т. кип. 263° при 14 мм.; въ пріемникѣ застыло и плав. при 48° — 50°.

1) 0,1233 гр. вещ.: 0,1142 гр. H_2O и 0,3158 гр. CO_2.
2) 0,1330 гр. „ 0,1253 гр. „ „ 0,3428 гр. „
3) 0,3729 гр. „ 8,0 куб. сант. N (16° и 744 мм.).

	Найдено:			Вычислено для $C_{24}H_{43}NO_4$:
1) H % =	10,37;	2) 10,54		10,53.
C „ =	69,87;	70,31		70,34.
N „ =	—	—	3) 3,08.	3,42.

Ментиловый эфиръ нитрилотриуксусной кислоты. Въ реакцію введены 9,5 гр. этиловаго эфира нитрилокислоты (1 мол.) [1]) съ соотвѣтствующимъ количествомъ іодмагніментолята (3 мол.); нагрѣваніе на банѣ продолжалось 30 час.

Послѣ прибавленія эфира нитрилокислоты къ іодмагніментоляту выпалъ объемистый аморфный осадокъ, растворившійся послѣ кипяченія въ теченіе двухъ часовъ; вскорѣ, однако, началъ выдѣляться кристаллическій осадокъ, количество котораго увеличивалось по мѣрѣ кипяченія.

Передъ разложеніемъ водой слѣдуетъ увеличить втрое количество обыкновеннаго эфира, чтобы извлечь весь образовавшійся ментиловый эфиръ нитрилокислоты. Эфирная вытяжка высушивается, эфиръ удаляется, а остающееся густое масло помѣщается въ эксикаторъ, гдѣ оно и закристаллизовывается черезъ пять-шесть дней.

Вещество перекристаллизовано изъ кипящаго воднаго спирта; при охлажденіи выпадаютъ мелкія иголочки съ т. пл. 80° — 81°.

0,1314 гр. вещ.: 0,1212 гр. H_2O и 0,3414 гр. CO_2.

---

[1]) Стадниковъ. L. c.

Найдено:	Вычислено для $C_{36}H_{63}NO_6$:
H % = 10,32.	10,50.
C „ = 70,87.	71,32.

Выходъ чистаго эфира 22 гр., что составляетъ 88% теоріи.

Отношеніе уксусноэтиловаго эфира къ іодмагнійалкоголяту терпинеола. Для реакціи былъ взятъ недѣятельный терпинеолъ послѣ тщательной фракціонировки въ вакуумѣ; онъ кипѣлъ 104°—107° при 16 мм. и 99°—100° при 12 мм. Магнія—6 гр.; іодистаго этила 40 гр.; абс. эфира — 100 куб. сант.; терпинеола 37 гр. въ 40 куб. сант. абс. эфира; уксусноэтиловаго эфира 45 гр. (2 мол.) Нагрѣваніе 30 часовъ.

При разгонкѣ продуктовъ реакціи выдѣлены слѣдующія фракціи: 1) 96° — 100° при 30 мм. (16 гр.), 2) 90° — 102° при 15 мм. (4 гр.) и 3) 102°—102°,5 при 15 мм. (12 гр.).

3-я фр., содержавшая іодидъ, перегнана съ мѣдной бронзой (Naturkupfer C); она кипѣла при 102° и 15 мм. и являлась не вошедшимъ въ реакпію терпинеолъ.

1-ая фр. при обыкновенномъ давленіи кипѣла при 178°—185°; послѣ кипяченія надъ натріемъ и двукратной перегонки также надъ натріемъ видѣленъ углеводородъ съ т. кип. 182° — 184° (760 мм.).

0,1512 гр. вещ.: 0,1619 гр. H_2O и 0,4867 гр. CO_2.

Найдено:	Вычислено для $C_{10}H_{16}$:
H % = 11,98.	11,87.
C „ = 87,81.	88,13.

Второй опытъ съ іодмагнійалкоголятомъ терпинеола далъ тѣ же результаты. Вполнѣ аналогично реагировалъ этотъ алкоголятъ и съ этиловымъ эфиромъ масляной кислоты.

Такимъ образомъ, терпинеолъ при этой реакціи въ конечномъ итогѣ подвергается дегидратаціи.

Превращеніе терпинеола при описанныхъ условіяхъ въ отвѣчающій ему непредѣльный углеводородъ $C_{10}H_{16}$ можетъ имѣть мѣсто вслѣдствіе распада уксуснаго эфира терпинеола на уксусную кислоту и углеводородъ; такое объясненіе этой реакціи будетъ мало вѣроятнымъ, такъ какъ для распада эфира на кислоту и углеводородъ температура опыта слишкомъ низка. Но можно найти другое объясненіе, которое и будетъ дано въ статьѣ по вопросу объ осложненіяхъ реакціи Гриньяра при синтезѣ третичныхъ спиртовъ изъ сложныхъ эфировъ.

Отношеніе этилуксуснаго эфира къ іодмагнійфеноляту. Въ реакцію введены 0,1 мол. іодмагнійфенолята и 18 гр. этилуксуснаго эфира (0,2 мол.); кипяченіе на банѣ продолжалось 30 часовъ.

Продуктъ реакціи разложенъ слабой сѣрной кислотой, эфирный слой отдѣленъ, взболтанъ два раза съ 10%-нымъ воднымъ растворомъ ѣдкаго натра, промытъ затѣмъ водой и высушенъ сѣрнокислымъ натріемъ.

Эфирный растворъ весь перегнался въ предѣлахъ 35° — 78°.

Щелочной растворъ послѣ подкисленія выдѣлилъ фенолъ, который былъ вытянутъ эфиромъ; полученный обратно фенолъ кипѣлъ при 183° — 185° (760 мм.); выходъ перегнаннаго фенола 7 гр.

Такимъ образомъ, разсматриваемая реакція для полученія эфировъ феноловъ не приложима.

Ментилбензойный эфиръ и іодмагніалкоголятъ бензгидрола не реагируютъ. Приготовленный обычнымъ способомъ іодмагнійалкоголятъ бензгидрола въ средѣ абс. эфира нагрѣвался на банѣ въ теченіе 30 часовъ съ ментиловымъ эфиромъ бензойной кислоты.

Послѣ разложенія слабой сѣрной кислотой, извлеченія эфиромъ и отгонки растворителя полученъ продуктъ, который подвергался послѣдовательной кристаллизаціи изъ спирта и петролейнаго эфира.

Изъ раствора въ кипящемъ спиртѣ послѣ охлажденія выпали кристаллы съ т. плав. 54°—55°.

Маточный растворъ отъ этихъ кристалловъ выпаренъ, а остатокъ растворенъ въ кипящемъ петролейномъ эфирѣ; послѣ охлажденія выпали характерныя иглы съ т. пл. 68°—60° (бензгидролъ).

Маточный растворъ отъ бензгидрола выпаренъ, а остатокъ перекресталлизованъ изъ спирта и т. д.

Такимъ образомъ удалось вполнѣ отдѣлить бензгидролъ отъ ментилбензойнаго эфира; никакихъ другихъ продуктовъ замѣчено не было.

Бензгидролъ перекристаллизованъ изъ лигроина; плав. 69°—70°; проба на смѣщеніе показала ту же темп. плавленія.

Ментилбензойный эфиръ перекристаллизованъ изъ спирта; плав. 54°—55°.

При повтореніи этого опыта получены тѣ же результаты.

Бензгидрилуксусный эфиръ реагируетъ съ іод-

магніймeнтолятомъ. Хотя при этомъ опытѣ и не выдѣленъ ментилуксусный эфиръ, но образованіе бензгидрола доказано. Въ реакцію введены 0,6 гр. магнія, 4 гр. этиліодида, 30 куб. сант. абс. эфира, 4 гр. ментола въ 20 куб. сант. абс. эфира и 5,6 гр. бензгидрилуксуснаго эфира; нагрѣваніе на банѣ 20 часовъ.

Полученный послѣ удаленія эфира остатокъ составилъ 10 гр.; онъ растворенъ, въ кипящемъ петролейномъ эфирѣ, изъ котораго при охлажденіи выдѣлилось 2 гр. вещества въ видѣ характерныхъ иголочекъ съ т. пл. 69° — 70°.

Оставшійся послѣ отгонки петролейнаго эфира маслянистый продуктъ не удалось раздѣлить перегонкой на ментолъ, ментил- и бензгидрилуксусный эфиры.

Бензгидролъ еще разъ перекристаллизованъ изъ кипящаго петролейнаго эфира; иголочки съ т. пл. 69° — 70°.

0,1280 гр. вещ.: 0,0763 гр. H_2O и 0,3977 гр. CO_2.

Найдено:	Вычислено для $C_{13}H_{12}O$:
H = 6,67.	6,58.
C = 84,75.	84,73.

Іодмагніймeнтолятъ съ ацетамидомъ не реагируетъ ни при темп. кип. эфира, ни при 100°.

Іодмагніймeнтолятъ нагрѣвался съ ацетамидомъ до кипѣнія эфира съ обратнымъ холодильникомъ въ теченіе 15 часовъ; реакціонная смѣсь разложена водой; послѣ соотвѣтствующей обработки изъ эфирнаго слоя полученъ обратно весь взятый для реакціи ментолъ, кипѣвшій при 100°—101° (12 мм.) и 214°—215° (760 мм.).

Іодмагніймeнтолятъ приготовленъ въ толстостѣнномъ грушевидномъ стеклянномъ сосудѣ; къ алкоголяту прибавленъ ацетамидъ, послѣ чего сосудъ запаянъ и нагрѣтъ въ кипящей водяной банѣ въ теченіе 8 часовъ.

Послѣ соотвѣтствующей обработки изъ эфирнаго слоя выдѣлено обратно взятое для реакціи количество ментола съ т. к. 104° — 105° при 16 мм. и 214° — 215° при 760 мм.

Іодмагнезіальное производное метиланилина не реагируетъ ни съ уксусноэтиловымъ эфиромъ, ни съ бензамидомъ.

Изъ 2,4 гр. магнія и 16 гр. этиліодида въ 60 куб. сант. абс. эфира приготовленъ этилмагнійіодидъ, который разложенъ при охлажденіи ледяной водой 11 гр. метиланилина (т. к. 196°—197°); къ реакціонной смѣси прилито 18 гр. (0,2 мол.) этилуксуснаго

эфира, и все нагрѣто на банѣ до кипѣнія эфира въ теченіе 30 часовъ.

Послѣ разложенія слабой сѣрной кислотой изъ кислаго воднаго слоя выдѣленъ щелочью и отогнанъ съ водянымъ паромъ метиланилинъ; т. к. 195° — 197°; выходъ — 10 гр.

0,1 мол. этилмагнійіодида разложено 11 гр. метиланилина; образовался объемистый осадокъ; послѣ прибавленія 10 гр. бензамида (въ порошкѣ) и взбалтыванія все перешло въ растворъ розово-фіолетоваго цвѣта. Нагрѣваніе на банѣ въ теченіе 20 часовъ. Сейчасъ же послѣ начала кипѣнія растворъ обезцвѣтился и выдѣлилъ значительный слой масла, которое вскорѣ закристаллизовалось.

Послѣ разложенія водой и соотвѣтствующей обработки получены бензамидъ съ т. пл. 128°—129° (кристал. изъ смѣси петролейнаго эфира со спиртомъ) и 10 гр. метиланилина съ т. к. 195° — 196° при 750 мм.

Изложенное показываетъ, что реакція іодмагнійалкоголятовъ со сложными эфирами въ случаѣ большой разницы въ массѣ спиртовыхъ радикаловъ эфира и алкоголята протекаетъ вполнѣ опредѣленно въ сторону образованія новаго сложнаго эфира; такимъ образомъ, между этой реакціей и реакціей полныхъ алкоголятовъ магнія съ эфирами неорганическихъ кислотъ [1]) наблюдается существенная разница; послѣдняя реакція ведетъ къ образованію только простыхъ и смѣшанныхъ эфировъ, причемъ замѣны въ сложныхъ эфирахъ одного радикала на другой не происходитъ.

Слѣдуетъ также отмѣтить, что въ то время, какъ при дѣйствіи полныхъ алкоголятовъ магнія на эфиры неорганическихъ кислотъ участіе въ реакціи принимаетъ только одна алкоксильная группа, при реакціи іодмагнійалкоголятовъ съ эфирами многоосновныхъ органическихъ кислотъ реагируютъ всѣ алкогольныя группы (эфиры имино- и нитрило-кислотъ).

Правда и дѣйствіе нѣкоторыхъ іодмагнійалкоголятовъ на сложные эфиры можетъ сопровождаться образованіемъ простыхъ и смѣшанныхъ эфировъ; но и въ этомъ случаѣ, какъ будетъ показано въ слѣдующей статьѣ, приходится принимать образованіе въ первую фазу реакціи сложнаго эфира высокомолекулярнаго спирта.

Одесса.

Апрѣль 1915 г.

---

[1]) И. Л. Рабцевичъ-Зубковскій. Ж. Р. Х. О., **44**, 151.

Изъ технической лабораторіи Новороссійскаго Университета.

Образованіе простыхъ и смѣшанныхъ эфировъ при дѣйствіи нѣкоторыхъ іодмагнійалкоголятовъ на сложные эфиры.

Г. Л. Стадникова.

Въ одномъ изъ сообщеній [1]) мною было отмѣчено образованіе дибензгидриловаго эфира при реакціи бензгидрилуксуснаго эфира съ алкилмагнійгалогенидами. Въ настоящей статьѣ будутъ приведены опыты, показывающіе, что простые и смѣшанные эфиры могутъ получаться и при взаимодѣйствіи іодмагнійалкоголятовъ высокомолекулярныхъ спиртовъ со сложными эфирами. Образованію простыхъ эфировъ въ этихъ опытахъ можно дать два объясненія; однако, одно изъ нихъ будетъ имѣть много преимуществъ передъ другимъ.

Можно было бы думать, что простые и смѣшанные эфиры получаются въ результатѣ реакціи іодмагнійалкоголятовъ непосредственно со сложными эфирами аналогично образованію тѣхъ же эфировъ при дѣйствіи полныхъ алкоголятовъ магнія на эфиры неорганическихъ кислотъ [2]); въ такомъ случаѣ образованіе дибензгидриловаго и бензгидрилэтиловаго эфировъ при дѣйствіи этилуксуснаго эфира на іодмагнійалкоголятъ бензгидрола можно было бы выразить слѣдующими уравненіями:

1) $CH_3-COOC_2H_5 + (C_6H_5)_2CHOMgJ = CH_3-COOCH(C_6H_5)_2 + C_2H_5OMgJ$

2) $CH_3-COOC_2H_5 + (C_6H_5)_2CHOMgJ = CH_3-COOMgJ + (C_6H_5)_2CHO-C_2H_5$.

3) $CH_3-COOCH(C_6H_5)_2 + (C_6H_5)_2CHOMgJ = CH_3-COOMgJ +$
$+ (C_6H_5)_2-CH-O-CH(C_6H_5)_2$.

Однако, такое объясненіе реакціи встрѣчаетъ возраженія; во-первыхъ, дѣйствіе іодмагнійалкоголятовъ на сложные эфиры протекаетъ въ большинствѣ изученныхъ случаевъ въ сторону образованія новаго сложнаго эфира [3]), иными словами, реакція эта состоитъ въ замѣщеніи въ сложномъ эфирѣ одного радикала на другой; а между тѣмъ, если бы это объясненіе было пригодно, то тогда во всѣхъ случаяхъ дѣйствія іодмагнійалкоголятовъ на сложные эфиры надо было бы ожидать образованія простыхъ и смѣшанныхъ эфировъ.

---

[1]) Ж. Р. Х. О., **46**, 873.

[1]) Рабцевичъ-Зубковскій. Ж. Р. Х. О., **44**, 151.

[2]) Ср. предыдущ. ст.

Во-вторыхъ, эта реакція должна была бы приводить къ однимъ и тѣмъ же результатамъ (одному и тому же смѣшанному эфиру) въ случаѣ двухъ комбинацій изъ различныхъ сложныхъ эфировъ и іодмагнійалкоголятовъ, причемъ въ этихъ комбинаціяхъ принимаютъ участіе одни и тѣ же спиртовые радикалы;

$$CH_3—COOR + R'OMgJ \text{ и } C_6H_5—COOR' + ROMgJ;$$

между тѣмъ въ одномъ изъ этихъ случаевъ реакція протекаетъ въ сторону замѣщенія въ сложномъ эфирѣ одного радикала на другой, въ другомъ же случаѣ никакой реакціи не происходитъ; примѣръ — ментилбензойный эфиръ съ іодмагнійалкоголятомъ бензгидрола не реагируетъ, а бензгидрилуксусный эфиръ реагируетъ съ іодмагнійментолятомъ въ сторону образованія ментилуксуснаго эфира и алкоголята бензгидрола [1]).

Въ третьихъ, этому объясненію противорѣчитъ то обстоятельство, что одни и тѣ же сложный эфиръ и іодмагнійалкоголятъ могутъ приводить, въ зависимости отъ температурныхъ условій, то къ новому сложному эфиру, то къ простому и смѣшанному эфиру; примѣръ — этилуксусный эфиръ и іодмагнійалкоголятъ бензгидрола.

Въ виду сказаннаго образованіе простыхъ и смѣшанныхъ эфировъ приходится объяснять реакціей іодмагнійалкоголятовъ съ іодидами, какъ напримѣръ

$$(C_6H_5)_2CHOMgJ + (C_6H_5)_2CHJ = (C_6H_5)_2CH—O—CH(C_6H_5)_2 + MgJ_2;$$

въ свою очередь бензгидриліодидъ могъ образоваться при дѣйствіи іодистаго магнія на бензгидрилуксусный эфиръ по уравненію

$$CH_3—COOCH(C_6H_5)_2 + MgJ_2 = CH_3—COOMgJ + (C_6H_5)_2CHJ;$$

такое допущеніе довольно вѣроятно, такъ какъ іодистый магній всегда имѣется въ Гриньяровскомъ растворѣ; а такъ какъ при дальнѣйшей реакціи іодида съ алкоголятомъ іодистый магній регенерируется, то достаточно присутствія небольшого количества этой соли, чтобы при подходящихъ условіяхъ превратить значительныя количества сложнаго эфира въ простой.

Такъ какъ образованіе іодида изъ сложнаго эфира высокомолекулярнаго спирта можетъ происходить при повышенной температурѣ, то естественно было ожидать, что реакція этилуксуснаго эфира съ іодмагнійалкоголятомъ бензгидрола, приводящая въ условіяхъ обыкновенной температуры къ бензгидрил-

---

[1]) См. предыдущее сообщеніе.

уксусному эфиру, при повышенной температурѣ приведетъ къ образованію простого эфира; съ другой стороны, вслѣдствіе образованія въ первую фазу реакціи бензгидрилуксуснаго эфира и присутствія, поэтому, въ реакціонной смѣси іодмагнійэтилата надо было ожидать образованія не одного, а двухъ эфировъ: дибензгидриловаго и бензгидрилэтиловаго.

Опытъ вполнѣ оправдываетъ эти ожиданія, въ чемъ можно видѣть основаніе для принятія второго объясненія образованія простыхъ и смѣшанныхъ эфировъ при реакціи сложныхъ эфировъ съ алкилмагнійгалогенидами и іодмагнійалкоголятами.

Изъ 9,6 гр. магнія и 65 гр. этиліодида въ 200 куб. сант. абсолютнаго эфира приготовленъ этилмагнійіодидъ, разложенный затѣмъ при охлажденіи 73 гр. бензгидрола въ 250 куб. сант. абс. эфира; къ алкоголяту прибавлено 70 гр. этилуксуснаго эфира, и смѣсь нагрѣта на банѣ до кипѣнія эфира въ теченіе 50 часовъ.

Полученный послѣ разложенія водой и соотвѣтствующей обработки продуктъ реакціи при перегонкѣ въ вакуумѣ раздѣлился на двѣ части: 1) жидкость съ т. к. 155° — 165° при 15 мм. и 2) кристаллическій остатокъ въ перегонной колбѣ.

Кристаллическій продуктъ растворенъ въ кипящемъ бензолѣ, и растворъ вылитъ въ тройной объемъ спирта; выкристаллизовалось 25 гр. вещества; послѣ новыхъ кристаллизацій изъ эфира вещество получено въ чистомъ видѣ; плавл. 108° — 109°; это былъ дибензгидриловый эфиръ.

0,1383 гр. вещ.: 0,0793 гр. H_2O и 0,4523 гр. CO_2.

Найдено:	Вычислено для $C_{26}H_{22}O$:
H % = 6,42.	6,34.
C „ = 89,21.	89,09.

Жидкій продуктъ (45 гр.) обработанъ водной щелочью для удаленія іодида и затѣмъ три раза перегнанъ съ мелко раздробленной мѣдью (Naturkupfer C отъ Кальбаума). Въ результатѣ полученъ въ чистомъ видѣ бензгидрилэтиловый эфиръ съ т. кип. 157° — 157°,5 при 14 мм.

1) 0,2057 гр. вещ.: 0,1319 гр. H_2O и 0,6409 гр. CO_2 [1]).
2) 0,1852 гр. „ 0,1219 гр. „ „ 0,5776 гр. „ [2]).
3) 0,1490 гр. „ 0,0978 гр. „ „ 0,4626 гр. „

[1]) Послѣ второй перегонки.
[2]) Послѣ третьей перегонки.

Найдено:				Вычислено для $C_{15}H_{16}O$:
	I	II	III	
H % =	7,17	7,36	7,35	7,59.
C „ =	84,99	85,07	84,87	84,87.

Бензгидрилуксусный эфиръ въ этомъ опытѣ весь прореагировалъ въ сторону образованія дибензгидриловаго и бензгидрилэтиловаго эфировъ.

Аналогично протекала реакція и при дѣйствіи бензойноэтиловаго эфира на іодмагнійалкоголятъ бензгидрола. Изъ 4,8 гр. магнія и 32 гр. этиліодида въ 100 куб. сант. абс. эфира приготовленъ этилмагнійіодидъ, который затѣмъ разложенъ при охлажденіи 37 гр. бензгидрола въ 120 куб. сант. абс. эфира. Къ алкоголяту прибавлено 60 гр. этилбензойнаго эфира и смѣсь нагрѣта на банѣ до кипѣнія эфира въ теченіе 40 часовъ. Послѣ разложенія водой и соотвѣтствующей обработки полученъ продуктъ, давшій при 15 мм. слѣдующія фракціи:

I. 97° — 105° (50 гр.) — бензойноэтиловый эфиръ;

II. 145° — 190° (27 гр.) — бензгидролъ, закристаллиз.

III. Остатокъ въ колбѣ (8 гр.) — дибензгидриловый эфиръ.

Бензойноэтиловый эфиръ подъ обыкновеннымъ давленіемъ весь перегнался при 212° — 213° (соч.).

Бензгидролъ очищенъ кристаллизаціей изъ лигроина; тонкія иголочки съ т. пл. 69° — 70°; проба на смѣшеніе плавилась при той же температурѣ.

Дибензгидриловый эфиръ дважды перекристаллизованъ изъ эфира; плавл. 108° — 109°.

1) 0,1436 гр. вещ.: 0,0828 гр. H_2O и 0,4689 гр. CO_2.
2) 0,1357 гр. „ 0,0772 гр. „ „ 0,4437 гр. „

Найдено:			Вычислено для $C_{26}H_{22}O$:
	I	II	
H =	6,45	6,37	6,34.
C =	89,07	89,19	89,09.

Приходится здѣсь же отмѣтить, что іодмагнійалкоголятъ бензгидрола значительно медленнѣе реагируетъ съ бензойноэтиловымъ, чѣмъ съ уксусноэтиловымъ эфиромъ.

Одесса.
Апрѣль 1915 г.

Изъ химической лабораторіи Новороссійскаго Университета.

О конденсаціи ацетондикарбоноваго эфира съ алдегидами, амміакомъ и аминами.

П. Петренко-Критченко.

Нѣсколько лѣтъ тому назадъ мною описанъ [1]) своеобразный распадъ одного изъ γ-пиперидонныхъ соединеній подъ вліяніемъ кислоты:

$$\begin{array}{ccc} & CO & \\ & / \quad \backslash & \\ & CH_2 \quad CH_2 & \\ & | \qquad\quad | & \\ C_6H_5.CH & & CH.C_6H_5 \\ & \backslash \quad / & \\ & NC_6H_5 & \end{array} \rightarrow \begin{array}{ccc} & CO & \\ & / \quad \backslash & \\ & CH \quad CH & \\ & \| \qquad\quad \| & \\ C_6H_5.CH & & CH.C_6H_5 \end{array} + C_6H_5.NH_2$$

Эта реакція напоминаетъ расщепленіе нѣкоторыхъ гетероцикли-ческихъ соединеній при послѣдовательномъ метилированіи Гофмана и, вѣроятно, проходитъ такія стадіи:

$$\begin{array}{ccc} & CO & \\ & / \quad \backslash & \\ & CH_2 \quad CH_2 & \\ & | \qquad\quad | & \\ C_6H_5.CH & & CH.C_6H_5 \\ & \backslash \quad / & \\ & N - C_6H_5 & \\ & / \quad \backslash & \\ & X \qquad H & \end{array} \rightarrow \begin{array}{ccc} & CO & \\ & / \quad \backslash & \\ & CH \quad CH_2 & \\ & \| \qquad\quad | & \\ & CH \quad CH - C_6H_5 & \\ C_6H_5 & & \backslash \\ & & NHC_6H_5 \end{array} + HX \; ;$$

$$\begin{array}{ccc} & CO & \\ & / \quad \backslash & \\ & CH \quad CH_2 & \\ & \| \qquad\quad | & \\ & CH \quad CH.C_6H_5 & \\ C_6H_5 & & \backslash \\ & & NH.C_6H_5 \\ & & / \quad \backslash \\ & & X \qquad H \end{array} \rightarrow \begin{array}{ccc} & CO & \\ & / \quad \backslash & \\ & CH \quad CH & \\ & \| \qquad\quad \| & \\ & CH \quad CH.C_6H_5 & \\ & / & \\ C_6H_5 & & \end{array} + HX + C_6H_5.NH_2.$$

Въ моей лабораторіи въ настоящее время эта реакція изучается на различныхъ представителяхъ γ-пиперидоннаго ряда. Мною и моими сотрудниками описаны пиперидонныя производныя, получаемыя при конденсаціи ацетондикарбоноваго эфира и аминовъ съ бензалдегидомъ, — циклическія соединенія съ боковыми аро-

---

[1]) Ж. Р. Х. О., *1910*, 329.

матическими группами. Желая ввести въ кругъ изслѣдованія пиперидонныя соединенія съ боковыми группами жирнаго характера, мы пробовали аналогичныя конденсаціи и съ жирными алдегидами. Большинство опытовъ не увѣнчались замѣтнымъ успѣхомъ — интересующія насъ соединенія получались въ сильно мѣняющихся и при томъ плохихъ выходахъ. Наиболѣе гладко идетъ конденсація ацетондикарбоноваго эфира съ изомаслянымъ алдегидомъ и амміакомъ. Соединеніе это давно уже получено въ моей лабораторіи студентомъ С. Порьесомъ. Въ виду того, что этимъ объектомъ придется пользоваться, я считаю своевременнымъ дать краткое описаніе особенностей вещества.

О конденсаціи ацетондикарбоноваго эфира съ изомаслянымъ алдегидомъ и амміакомъ.

Смѣсь 1 мол. ацетондикарбоноваго эфира и 2 мол. изомасляннаго алдегида при охлажденіи продолжительное время и очень медленно (не болѣе пузырька въ секунду) насыщалась амміачнымъ газомъ; жидкость при этомъ съ выдѣленіемъ воды замѣтно густѣетъ. На слѣдующій день продуктъ конденсаціи растворялся въ бензолѣ и послѣ отдѣленія воды при охлажденіи насыщался хлороводородомъ. Черезъ день осѣлъ объемистый осадокъ соли; изъ маточнаго раствора черезъ нѣкоторое время можно выдѣлить еще замѣтныя количества солянокислой соли. Въ общемъ выходъ довольно хорошій — 100 гр. смѣси эфира и алдегида дали около 55 гр. соли. Соль плавится при 157°, довольно трудно растворима въ спирту и легко въ водѣ.

Для выдѣленія основанія соль на сутки оставлялась съ разбавленнымъ нашатырнымъ спиртомъ; при этомъ необходимо принять мѣры, чтобы соль не сбилась въ комокъ, а оставалась по возможности раздробленной. Промытое водой и отжатое основаніе кристаллизовалось изъ лигроина. Другіе растворители — спиртъ, бензолъ, хлороформъ, благодаря большей растворимости въ нихъ вещества, для кристаллизаціи не годятся. Кристаллизація изъ лигроина дала хорошо образованные кристаллы съ т. пл. 57°. Спиртовый растворъ вещества окрашивается $FeCl_3$ въ красный цвѣтъ.

Навѣска 0,1542 гр.: 0,3543 гр. CO_2; 0,119 гр. H_2O.
„ 0,1499 гр.: 5,8 куб. сант. N (18° и 751 мм.).

$C_{17}H_{29}NO_5$.	Вычислено	%C — 62,23·	%H — 8,93;	%N — 4,29.
	Найдено:	„ — 62,66;	„ — 8,63;	„ — 4,49.

На основаніи синтеза, анализа и данныхъ прежней работы [1]) соединенію нужно дать слѣдующую γ-пиперидонную формулу:

$$\begin{array}{c} CO \\ C_2H_5OOC.CH \quad CHCOOC_2H_5 \\ \overset{CH_3}{\underset{CH_3}{>}}CH-CH \quad CH-CH\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{<}} \\ NH \end{array}$$

Изъ очищеннаго основанія былъ приготовленъ спиртоводный растворъ солянокислой соли и смѣшанъ съ растворомъ хлорной платины; черезъ нѣкоторое время осѣдаетъ оранжевокрасный осадокъ хлороплатината. Анализъ высушеннаго до постояннаго вѣса хлороплатината далъ слѣд. результатъ:

Навѣска 0,1949 гр.: 0,036 гр. Pt.

$(C_{17}H_{29}NO_5.HCl)_2PtCl_4$. Вычислено: %Pt — 18,31.
Найдено: „ — 18,46.

Для характеристики основанія была приготовлена азотистокислая соль. Въ очень концентрированный и хорошо охлажденный спиртовый растворъ пропускался медленный токъ HNO_2. Черезъ 2—3 минуты начинается выдѣленіе бѣлыхъ кристалловъ соли. Осадокъ отфильтровывается, фильтратъ снова обрабатывается HNO_2 и такъ до полнаго истощенія раствора. Соль плавится при 106°, даетъ реакцію Либермана и при дѣйствіи слабаго амміачнаго раствора регенерируетъ исходное основаніе съ т. пл. 57°.

Навѣска 0,1419 гр.: 9,1 куб. сант. N (17° и 768 мм.).

$C_{17}H_{29}NO_5.HNO_2$. Вычислено: %N — 7,5.
Найдено: „ — 7,63.

Описанныя въ предыдущей статьи λ-пиперидонныя соединенія съ фенильными боковыми группами при окисленіи хромовымъ ангидридомъ легко превращаются въ соотвѣтствующія пиридонныя производныя [2]). Эта реакція въ описанныхъ условіяхъ была примѣнена и къ интересующему насъ пиперидонному соединенію съ боковыми группами жирнаго характера. Съ крѣпкими уксуснокислыми растворами реакція окисленія идетъ очень бурно и даетъ много смолы; со слабыми нѣтъ замѣтнаго осмоленія — все же выходъ продуктовъ окисленія неудовлетворительный. Мы могли

---

[1]) Ж. Р. Х. О., *1910*, 299.

[2]) l. c., 305.

выдѣлить ничтожное количество вещества, вѣроятно, пиридоннаго строенія съ т. пл. 243°.

О поліаминныхъ продуктахъ конденсаціи ацетондикарбоноваго эфира съ бензалдегидомъ, амміакомъ и аминами.

Пользуясь случаемъ, сообщаю по опытамъ студентовъ А. и Вл. Чхенкели объ образующихся при этой реакціи соединеніяхъ поліаминнаго строенія.

Діаминное соединеніе съ открытой цѣпью получается при конденсаціи ацетондикарбоноваго эфира съ бензалдегидомъ и бензиламиномъ. Предварительный опытъ намъ показалъ, что реакція идетъ глаже въ бензольномъ растворѣ. Поэтому конденсація велась такъ: къ охлажденному бензольному раствору 1 мол. эфира и 2 мол. бензалдегида постепенно приливается охлажденный бензольный растворъ 2 мол. бензиламина [1]); смѣсь тотчасъ же густѣетъ. По прошествіи нѣсколькихъ часовъ смѣсь разбавляется бензоломъ. Большая часть продуктовъ конденсаціи при этомъ растворяется; остается небольшое количество вещества, которое отфильтровывается вмѣстѣ съ выдѣлившейся водой. Отжатое и промытое бензоломъ вещество это плавится при 105° — 120°, и пока ближе не изслѣдовано. Отфильтрованный черезъ сухой фильтръ бензольный растворъ былъ при охлажденіи насыщенъ хлороводородомъ. Выдѣлившаяся на другой день солянокислая соль была отфильтрована и промыта спиртомъ и водой. Точка плавленія неопредѣленная 140° — 192°; соль трудно растворима въ холодномъ спирту, легче въ горячемъ, трудно въ бензолѣ.

Для выдѣленія основанія соль была облита крѣпкимъ нашатырнымъ спиртомъ; на другой день осѣвшее основаніе было промыто спиртомъ и водой и перекристаллизовано изъ теплаго спирта. Т. пл. 122° — 124°.

Навѣска 0,1701 гр.: 0,4661 гр. CO_2; 0,1035 гр. H_2O.
„ 0,1169 гр.: 4,4 куб. сант. N (15° и 748 мм.).

$C_{37}H_{40}N_2O_5$.	Вычислено:	%C — 74,94;	%H — 6,82;	%N — 4,72.
	Найдено:	„ — 74,73;	„ — 6,76;	„ — 4,42.

Анализъ приводитъ къ слѣд. формулѣ діаминнаго типа съ открытой цѣпью:

---

[1]) Ходъ реакціи не измѣнится, если вмѣсто 2 мол. амина взять только 1 мол.

$$\begin{array}{ccc} & CO & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ C_2H_5OOC.CH & & CH.COOC_2H_5 \\ | & & | \\ C_6H_5.CH & & CH.C_6H_5 \\ | & & | \\ C_6H_5.CH_2\ NH & & NH.CH_2.C_6H_5. \end{array}$$

При нѣкоторыхъ попыткахъ очистить діаминное соединеніе кристаллизаціей изъ спирта вмѣсто кристалловъ получалось маслянистое вещество. Это масло было снова растворено въ спирту. Черезъ день изъ раствора выдѣлились хорошо образованные кристаллы ромбической системы съ т. пл. 90°. Анализъ далъ слѣдующіе результаты:

Навѣска 0,3102 гр.: 0,847 гр. CO_2; 0,1828 гр. H_2O.
" 0,4064 гр.: 12 куб. сант. N (19° и 740 мм.).

$C_{30}H_{31}NO_5$.	Вычислено:	%C — 74,04;	%H — 6,6;	%N — 2,88.
	Найдено;	" — 74,47;	" — 6,55;	" — 3,33.

Какъ видно изъ нашей прошлой статьи [1]), конденсація ацетондикарбоноваго эфира съ бензалдегидомъ и аминами приводитъ къ γ-пиперидоннымъ соединеніямъ, а не къ изомернымъ непредѣльнымъ соединеніямъ съ открытой цѣпью.

$$\begin{array}{ccc} & CO & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ CH & & CH_2 \\ \| & & | \\ R.CH & & CH-R \\ & & | \\ & & NHR_1 \end{array}.$$

По этому описываемое соединеніе эмперической формулы $C_{30}H_{31}NO_5$, по всей вѣроятности, пиперидоннаго строенія и реакція образованія его изъ діаминнаго соединенія протекаетъ такъ:

$$\begin{array}{ccc} & CO & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ C_2H_5OOC.CH & & CH.COOC_2H_5 \\ | & & | \\ C_6H_5.CH & & CH.C_6H_5 \\ | & & | \\ C_6H_5.CH_2.NH & & NH.CH_2.C_6H_5 \end{array} \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{array}{ccc} & CO & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ C_2H_5OOC.CH & & CH.COOC_2H_5 \\ | & & | \\ C_6H_5.CH & & CH.C_6H_5 \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ & N.CH_2.C_6H_5 & \end{array} + C_6H_5CH_2.NH_2.$$

---

[1]) l. c., 299.

Иногда при переходѣ діаминнаго соединенія въ пиперидонное образуется какое-то вещество съ высокой точкой пл. 220° — 230°. Оно отличается трудной растворимостью въ бензолѣ и пока ближе не изслѣдовано.

Тріаминное соединеніе получается, какъ побочный продуктъ при конденсаціи ацетондикарбоноваго эфира съ бензалдегидомъ и амміакомъ.

Исходнымъ матеріаломъ послужила густая жидкость—маточный растворъ отъ кристаллизаціи изъ спирта дифенилпиперидондикарбоноваго этилого эфира [1]). При смѣшеніи съ бензоломъ выпадаетъ кристаллическій осадокъ, который легко можетъ быть разложенъ на растворимую и нерастворимую въ бензолѣ части. Вторая плавится съ разложеніемъ при 190° — 200°, растворима въ спирту и водѣ.

Обратимся къ растворимой въ бензолѣ части. Вещество очищалось кристаллизаціей изъ бензола; т. пл. 160°. Соединеніе довольно легко растворимо въ горячемъ бензолѣ и спирту.

Навѣска 0,108 гр.: 0,265 гр. CO_2; 0,0702 гр. H_2O.
„ 0,2015 гр.: 18,3 куб. сант. N (16° и 760 мм.).

$C_{23}H_{29}N_3O_4$. Вычислено: %C — 67,1; %H — 7,1; %N — 10,2.
Найдено: „ — 67,0; „ — 7,28: „ — 10,6.

Аналитическія данныя хорошо подходятъ къ тріаминной формулѣ

```
              C = NH                                  C — NH2
             /      \                                /      \\
C2H5OOC.CH          CH — COOC2H5       C2H5OOC.CH          C — COOC2H5
      |              |            или         |              |
 C6H5.CH            CH — C6H5             C6H5.CH           CH.C6H5
      |              |                        |              |
     NH2            NH2                      NH2            NH2
```

Эти формулы подтверждаются измѣненіемъ соединенія при дѣйствіи кислоты и воды. При насыщеніи охлажденнаго бензольнаго раствора основанія хлороводородомъ выпадаетъ кристаллическая соль, плавящаяся съ разложеніемъ около 200°. Соль растворима въ водѣ; если къ водному раствору соли добавить амміака, въ теченіе нѣсколько часовъ происходитъ отщепленіе хлористаго аммонія и выпадаетъ осадокъ новаго діаминнаго соединенія

---

[1]) l. c., 302.

$$\begin{array}{ccc} & C = NH.HCl & \\ C_2H_5OOC.CH & & CH \\ | & & | \\ C_6H_5.CH & & CH.C_6H_5 \\ | & & | \\ NH_2 & & NH_2 \end{array} + H_2O \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{array}{ccc} & CO & \\ C_2H_5OOC.CH & & CH.COOC_2H_5 \\ | & & | \\ C_6H_5.CH & & CH.C_6H_5 \\ | & & | \\ NH_2 & & NH_2 \end{array} + NH_4Cl$$

Діаминное соединеніе довольно легко растворяется въ спирту и бензолѣ. Т. пл. послѣ нѣсколькихъ кристаллизацій изъ спирта = 112°. Это соединеніе въ отличіе отъ тріаминнаго соединенія и въ согласіи съ принимаемой формулой строенія въ спиртовомъ растворѣ окрашивается $FeCl_3$ въ красный цвѣтъ.

Навѣска 0,1008 гр.: 5,6 куб. сант. N (17° и 770 мм.).

$C_{23}H_{28}N_2O_5$. Вычислено: %N — 6,8.
Найдено: „ — 6,55.

27 апрѣля 1915 г.

Изъ лабораторіи органической химіи Императорскаго Московскаго Университета.

О синтетическомъ терпенномъ гликолѣ открытой цѣпи.

Вит. Лонгинова.

Методъ возстановленія эфировъ трехосновныхъ кислотъ, описанный въ статьѣ „О полученіи гомологовъ тетраметиленгликоля“ [1]), даетъ возможность подойти синтетическимъ путемъ къ нѣкоторымъ соединеніямъ ряда олифатическихъ терпеновъ.

Къ этому ряду относятся соединенія съ десятью атомами углерода, несущія углеродный скелетъ 2,6-диметилоктана:

$$\begin{array}{cccccccc} C - & C - & C - & C - & C - & C - & C - & C \\ & | & & & & | & & \\ & C & & & & C & & \end{array}$$

Подобно тому, какъ циклическіе терпены могутъ быть структурно отнесены къ общей основной формулѣ ментана, такъ всѣ

---

[1]) Ж. Р. Х. О., **46**, 1084.

жирныя составныя части эфирныхъ маселъ съ десятью атомами углерода имѣютъ въ основѣ такую асимметрическую углеродную цѣпь; при томъ большинство изъ нихъ превращено въ 2,6-диметилоктанъ путемъ окончательнаго возстановленія.

Присутствіемъ именно такого скелета объясняется рѣзко выраженная способность жирныхъ терпенныхъ соединеній замыкаться и переходить при этомъ въ циклическіе терпены. Взаимная близость ментана и 2,6-диметилоктана очевидна при сравненіи ихъ формулъ въ терпенномъ начертаніи:

$$
\begin{array}{ccc}
CH_3 & & CH_3 \\
 & \diagdown\ \diagup & \\
 & CH & \\
 & | & \\
 & CH & \\
 & \diagup\ \diagdown & \\
CH_2 & & CH_2 \\
| & & | \\
CH_2 & & CH_2 \\
 & \diagdown\ \diagup & \\
 & CH & \\
 & | & \\
 & CH_3 &
\end{array}
\qquad\qquad
\begin{array}{ccc}
\overset{1}{CH_3} & & CH_3 \\
 & \diagdown\ \diagup & \\
 & {}^{2}\,CH & \\
 & | & \\
 & {}^{3}\,CH_2 & \\
 & \diagup & \\
{}^{4}\,CH_2 & & {}^{8}\,CH_3 \\
| & & | \\
{}^{5}\,CH_2 & & {}^{7}\,CH_2 \\
 & \diagdown\,{}^{6}\,\diagup & \\
 & CH & \\
 & | & \\
 & CH_3 &
\end{array}
$$

Ментанъ 2,6-диметилоктанъ.

Въ этомъ ряду производныхъ 2,6-диметилоктана описаны два гликоля. Исходнымъ матерьяломъ для полученія обоихъ служили природныя терпенныя тѣла.

Валлахъ [1]) получилъ изъ ментоноксима путемъ отнятія воды фосфорнымъ ангидридомъ олифатическій нитрилъ, „ментонитрилъ“, которому онъ на основаніи продуктовъ окисленія соотвѣтствующей кислоты придаетъ такое строеніе:

$$
\begin{array}{l}
CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} = CH - CH_2 - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CN
\end{array}
$$

Этотъ ментонитрилъ при возстановленіи натріемъ въ спирту рядомъ съ соотвѣтствующимъ аминомъ далъ аминоспиртъ, „оксигидроментониламинъ“:

$$
CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}\,.\,OH - CH_2 - CH_2 - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH_2OH\ ,
$$

изъ котораго діазотированіемъ и полученъ первично-третичный гликоль, — оксигидроцитронеллолъ, или цитронеллолгликоль:

---

[1]) Lieb. Ann., **278**, 302; **296**, 120.

$$CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}.OH - CH_2 - CH_2 - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH_2OH$$

Для этого гликоля Валлахъ даетъ только температуру кипѣнія 153°—156° при 19 мм.

Тиманнъ и Шмидтъ [1]) приписываютъ такую же формулу гликолю, полученному взбалтываніемъ цитронеллола съ 10%-й сѣрной кислотою. Для своего продукта авторы приводятъ тоже только температуру кипѣнія 144°—146° при 10 мм.

Наконецъ, Барбье и Локэнъ въ недавней работѣ посвященной изслѣдованію превращеній цитронеллола въ родинолъ [2]), получали такой же гликоль изъ цитронеллола различными способами. Дѣйствіемъ HBr на уксусный эфиръ цитронеллола получался бромгидринъ; изъ него при посредствѣ уксуснокислаго калія готовился средній эфиръ гликоля, который и омылялся. Второй путь — черезъ цитронелловую кислоту. Эта кислота, получающаяся при окисленіи цитронеллола, при этерификаціи сѣрной кислотой въ спиртовомъ растворѣ даетъ рядомъ съ цитронелловымъ эфиромъ еще эфиръ оксицитронелловой кислоты

$$CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}.OH - CH_2 - CH_2 - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - COO.C_2H_5$$

Этотъ послѣдній при возстановленіи по Буво даётъ тотъ же оксигидроцитронеллолъ. Изъ свойствъ гликоля авторы приводятъ тоже только температуру кипѣнія: 145° при 10 мм.

Второй терпенный гликоль открытой цѣпи синтезированъ Земмлеромъ [3]). Исходнымъ веществомъ для этого синтеза служилъ лактонъ:

$$CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH - CH_2 - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CO$$
(кольцо: CH — O — CO)

приготовленный изъ соотвѣтствующей оксикислоты, которая получена Байеромъ и Виллигеромъ [4]) окисленіемъ ментона реактивомъ Каро. Лактонъ возстановленъ натріемъ въ спирту и въ результатѣ съ выходомъ въ 20% полученъ гликоль — 2,6-диметилоктандіолъ-3,8:

---

[1]) Ber., **29**, 907.

[2]) C. R., **157**, 1114.

[3]) Ber., **39**, 2851.

[4]) Ber., **33**, 858.

$$CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH.OH - CH_2 - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH_2OH$$

Изъ свойствъ этого гликоля приведена опять всего только температура кипѣнія: 147° при 19 мм.

Методъ возстановленія эфировъ трехосновныхъ кислотъ, какъ показано въ первой статьѣ, даетъ гликоли строенія:

$$R - \underset{\displaystyle CH_2OH.}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH_2OH$$

Если мы въ качествѣ радикала R воспользуемся радикаломъ изогексиловаго спирта, то получимъ новый гликоль ряда 2,6-диметилоктана, притомъ такимъ синтезомъ, который ни въ одной изъ своихъ стадій не соприкасается съ природными терпенными продуктами.

Изогексиловый спиртъ.

Изогексиловый спиртъ $CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH_2 - CH_2OH$ въ литературѣ упоминается дважды. Впервые получилъ его Росси [1]) возстановленіемъ амальгамой натрія изобутилуксуснаго алдегида. Изъ свойствъ своего спирта Росси даетъ только т. кип. = 151°.

Этотъ же спиртъ получили Буво и Бланъ при возстановленіи натріемъ въ спирту изобутилацетоуксуснаго эфира [2]). Константы этого спирта: т. к. = 160°—165°.

$$d_0^4 = 0{,}840.$$

Температура кипѣнія, указанная авторами, казалось мало вѣроятной.

Нормальный гексиловый спиртъ по даннымъ Зелинскаго и Пржевальскаго [3]) кипитъ 157°—157,5° при 755 мм. Эти цифры вполнѣ совпадаютъ съ старыми данными Либена и Янечека [4]) и Франшимона и Цинке [5]). Съ другой стороны, гексиловый спиртъ

---

[1]) Lieb. Ann., **133**, 180.

[2]) Патентъ № 164294. Kl. 12; Bull., **31**, 1213.

[3]) Ж. Р. Х. О., **40**, 1105.

[4]) Lieb. Ann., **187**, 136.

[5]) Lieb. Ann., **163**, 196.

строенія $CH_3 - CH_2 - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2OH$ кипитъ при 146°—147°. На этомъ сходятся данныя Пржевальскаго [1]), Либена и Цейзеля [2]) и самихъ Буво и Блана въ томъ же патентѣ. На основаніи существующихъ правильностей относительно температуръ кипѣнія изомерныхъ первичныхъ спиртовъ точка кипѣнія изогексиловаго спирта должна лежать между 148° и 157°,5 и ни въ какомъ случаѣ не выше точки кипѣнія нормальнаго спирта.

Въ виду такого сомнѣнія въ индивидуальности продукта Буво и Блана, а также вслѣдствіе указанія авторовъ на дурной выходъ въ этой реакціи, для приготовленія изогексиловаго спирта въ большихъ количествахъ былъ избранъ другой путь, а именно — возстановленіе натріемъ въ спирту эфира изобутилуксусной кислоты. Сама изобутилуксусная кислота приготовлена изъ изоамиловаго спирта черезъ бромидъ и нитрилъ.

Продажный изоамиловый спиртъ тщательно фракціонировался, и для бромированія шелъ спиртъ съ т. к. 130°—131° при 750 мм. Бромистый изоамилъ съ т. к. 120°—121° при 764 мм. обработывался въ водно-спиртовой средѣ на водяной банѣ насыщеннымъ воднымъ растворомъ теоретическаго количества ціанистаго кали. Затѣмъ спиртъ отгонялся. Вмѣстѣ со спиртомъ переходитъ весь не прореагировавшій бромидъ, который легко можетъ быть выдѣленъ водой и потомъ снова идетъ въ реакцію. Выходъ нитрила, при разсчетѣ на вошедшій въ реакцію бромидъ, теоретическій. Т. к. нитрила = 156°—157° при 761 мм.

Нитрилъ омылялся ѣдкимъ кали въ водно-спиртовой средѣ. Изобутилуксусная кислота получена съ т. к. 199°—200° при 749 мм. или 91°—92° при 9 мм.

Эфиръ изобутилуксусной кислоты, полученный нагрѣваніемъ съ абсол. спиртомъ въ присутствіи крѣпкой сѣрной кислоты, кипѣлъ 160°—161° при 750 мм. Выходъ изобутилуксуснаго эфира, отнесенный къ бромистому изоамилу, достигаетъ 60% теоріи.

Возстановленіе эфира изобутилуксусной кислоты велось порціями по 75 граммъ. Такое количество эфира, растворенное въ 500 куб. сант. абсолютнаго спирта, приливалось изъ капальной воронки на 70 граммъ натрія въ $1^1/_2$-литровой круглодонной колбѣ съ обратнымъ холодильникомъ. За два часа, при темпера-

---

[1]) Ж. Р. Х. О., 41, 467.

[2]) Mon., 4. 31

турѣ масляной бани 140°, весь натрій переходилъ въ растворъ. Охлажденный кристаллическій этилатъ разлагался 300 граммами воды, и въ смѣсь пропускался водяной паръ. Сначала гонится прозрачная смѣсь этиловаго и изогексиловаго спиртовъ; подъ конецъ погонъ становится мутнымъ, и въ новомъ пріемникѣ надъ водой собирается слой труднорастворимаго изогексиловаго спирта. Изъ отогнавшейся вначалѣ смѣси спиртовъ новой перегонкой съ дефлегматоромъ удается выдѣлить еще довольно значительное количество изогексиловаго спирта. Сырого продукта при такой работѣ получается 50—55 граммъ. Продуктъ почти чистъ; выходъ на перегнанный спиртъ 72 — 73% теоріи.

Послѣ двухъ перегонокъ изогексиловый спиртъ кипитъ 151°—152° при 747 мм. Константы его таковы:

$$d^{20}_{4} = 0{,}8156; \quad n_{20} = 1{,}4142.$$

Это даетъ *MR* = 31,27, вмѣсто 31,43 (Эйзенл.).

Анализъ:

0,1393 гр. спирта дали 0,3595 гр. CO_2 и 0,1721 гр. H_2O.

$C_6H_{14}O$. Вычислено: %C — 70,68; %H — 13,81.
Найдено: „ — 70,54; „ — 13,82.

Запахъ изогексиловаго спирта напоминаетъ запахъ изоамиловаго, однако значительно слабѣе и не такъ удушливъ.

Для полученія іодистаго изогексила къ раствору 124,5 гр. іода въ 100 гр. изогексиловаго спирта при охлажденіи понемногу прибавлено 10,1 гр. краснаго фосфора и смѣсь оставлена на часъ; затѣмъ нагрѣта 2 часа на водяной банѣ и продуктъ отогнанъ съ паромъ. Послѣ промывки щелочью, водой и просушки хлористымъ кальціемъ іодюръ кипитъ съ нѣкоторымъ разложеніемъ 172°—174° при 769 мм. Вторично онъ перегнанъ въ вакуумѣ. Выходъ 70% теоріи. Т. к. 69°,5—70° при 23 мм.

$$d^{20}_{4} = 1{,}4283; \quad n_{20} = 1{,}4892.$$

Это даетъ *MR* = 42,85, вмѣсто 42,57 (Эйзенл.).

Іодюръ представляетъ собою безцвѣтную тяжелую подвижную жидкость съ характернымъ пріятнымъ запахомъ.

Изогексилэтенилтрикарбоновый эфиръ.

Теоретическія количества іодистаго изогексила и Na-этенилтрикарбоноваго эфира нагрѣты въ средѣ абс. спирта 7 часовъ на водяной банѣ. Отъ смѣси отогнанъ спиртъ, осадокъ NaJ раство-

ренъ въ водѣ, и продуктъ извлеченъ эфиромъ. Послѣ просушки экстракта, отгонки растворителя и перегонки въ вакуумѣ полученъ изогексилэтенилтрикарбоновый эфиръ съ выходомъ въ 70%.

$$CH_3 - CH - CH_2 - CH_2 - CH_2 - \overset{\displaystyle COO.C_2H_5}{\underset{\displaystyle COO.C_2H_5}{C}} - CH_2 - COO.C_2H_5$$

Т. к. = 172° при 9 мм.

$$d^{20}_{4} = 1,0127; \quad n_{20} = 1,4370.$$

MR = 85,38, вмѣсто 85,31 (Эйзенл.).

Анализъ:

0,1462 гр. эфира дали 0,3286 гр. CO_2 и 0,1192 гр. H_2O.

$C_{17}H_{30}O_6$. Вычислено: %C — 61,77; %H — 9,14.
Найдено: „ — 61,29; „ — 9,09.

Густая жидкость безъ окраски и запаха.

Такъ какъ свободная изогексилэтенилтрикарбоновая кислота до сихъ поръ также не была получена, то часть эфира омылена водно-спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали при нагрѣваніи. Смѣсь слегка перекислена сѣрной кислотой и извлечена эфиромъ въ экстракторѣ Сокслета. Послѣ просушки экстракта глауберовой солью и отгонки растворителя кислота застыла въ эвакуированномъ эксикаторѣ въ твердую массу.

Перекристаллизованная изъ смѣси лигроина съ эфиромъ изогексилэтенилтрикарбоновая кислота плавится при 141°.

Анализъ:

0.1102 гр. кислоты дали 0,2173 гр. CO_2 и 0,0728 гр. H_2O.

$C_{11}H_{18}O_6$. Вычислено: %C — 53,25; %H — 7,36.
Найдено: „ — 53,78; „ — 7,39.

Кислота очень легко теряетъ углекислоту и съ трудомъ поддается очищенію; этимъ объясняется полученный въ анализѣ избытокъ углерода. Растворима въ водѣ, спирту и эфирѣ; плохо растворима въ хлороформѣ; не растворяется въ лигроинѣ.

Изогексилэтенилтрикарбоновая кислота нагрѣта на масляной банѣ при 160° два часа до полнаго прекращенія выдѣленія углекислоты. Продуктъ, застывшій въ эвакуированномъ эксикаторѣ въ сплошную параффинообразную массу, отжатъ на пористой тарелкѣ и растворенъ въ смѣси эфира съ петролейнымъ эфиромъ. При стояніи на воздухѣ выдѣлились комки мельчайшихъ

игольчатыхъ кристалловъ изогексилянтарной кислоты съ т. пл. 73°—74°.

$$\begin{array}{l} CH_3 - CH - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH - CH_2 - COOH \\ \qquad\;\; | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\;\; | \\ \qquad CH_3 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad COOH \end{array}$$

Анализъ:

0,1446 гр. кислоты дали 0,3138 гр. CO_2 и 0,1138 гр. H_2O.

$C_{10}H_{18}O_4$. Вычислено: $\%C$ — 59,40; $\%H$ — 8,92.
Найдено: „ — 59,18; „ — 8,81.

Изогексилянтарная кислота, подобно изогексилэтенилтрикарбоновой, растворима въ водѣ, спирту и эфирѣ; нѣсколько лучше растворяется въ хлороформѣ, нерастворима въ лигроинѣ и петролейномъ эфирѣ.

β-изогексилтетраметиленгликоль.

(Буплейролгликоль).

При возстановленіи натріемъ и абсолютнымъ спиртомъ изогексилэтенилтрикарбоновый эфиръ, подобно этил- и пропилэтенилтрикарбоновому, отщепляетъ одинъ изъ карбэтоксиловъ и переходитъ въ двупервичный гликоль $C_{10}H_{22}O_2$, несущій углеродный скелетъ 2,6-диметилоктана.

$$\begin{array}{l} CH_3 - CH - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH - CH_2 - CH_2OH \\ \qquad\;\; | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\;\; | \\ \qquad CH_3 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH_2OH \end{array}$$

Возстановленіе удобнѣе вести небольшими порціями, приливая 25 гр. эфира въ 260 гр. абсолютнаго спирта къ 35 гр. натрія; при работѣ съ такими количествами реакція проходитъ быстро и почти безъ осмоленія. Растворимость гликоля въ водѣ ничтожна, поэтому извлеченіе эфиромъ въ аппаратѣ Сокслета заканчивается менѣе, чѣмъ въ два часа. При работѣ съ большими количествами можно послѣ отгонки спирта извлекать гликоль повторнымъ взбалтываніемъ съ эфиромъ, не прибѣгая къ сокслетированію.

Изъ 100 гр. эфира получается 24—25 гр. перегнаннаго гликоля. Это даетъ 47% теоретическаго выхода.

Т. к. гликоля = 160° при 9 мм.

$$d^{20}_4 = 0{,}9277; \quad n_{20} = 1{,}4555;$$

MR = 50,93, вмѣсто 51,17 (Конради), или 51,43 (Эйз.).

Анализъ:

0,1241 гр. гликоля дали 0,3132 гр. CO_2 и 0,1398 гр. H_2O.

$C_{10}H_{22}O_2$. Вычислено: %C — 68,96; %H — 12,64.

Найдено: „ — 68,83; „ — 12,60.

Совершенно чистый, дважды перегнанный гликоль запахомъ не обладаетъ. Однако, при возстановленіи изогексилэтенилтрикарбоноваго эфира, особенно послѣ отгонки спирта отъ щелочного воднаго раствора гликоля, реакціонная смѣсь имѣетъ опредѣленный характерный запахъ, напоминающій лимонное масло. Этотъ запахъ переходитъ въ отогнанный спиртъ, онъ же сопровождаетъ гликоль при первой перегонкѣ.

Принимая во вниманіе необычайную легкость отщепленія первой молекулы, воды отъ γ-гликолей, можно было предполагать, что этотъ запахъ обязанъ своимъ происхожденіемъ присутствію незначительнаго количества окиси, отвѣчающей изогексилтетраметиленгликолю.

Дѣйствительно, при перегонкѣ сырого продукта изъ пяти возстановленій, удалось выдѣлить изъ нижней фракціи около 2 граммъ подвижнаго безцвѣтнаго вещества съ сильнымъ пріятнымъ запахомъ. Послѣ двухъ перегонокъ надъ натріемъ оно дало т. к. = 203° при 738 мм.

$$d^{20}_{4} = 0,8483; \quad n_{20} = 1,4351;$$

MR = 47,99, вмѣсто 47,82 (по Эйзенлоору съ эфирнымъ кислороднымъ атомомъ).

Запахъ, температура кипѣнія и показатель преломленія совпадаютъ съ таковыми для описанной ниже окиси изогексилтетраметиленгликоля. Нѣкоторая разница наблюдается въ величинахъ удѣльнаго вѣса. Вещества было слишкомъ мало для болѣе подробнаго его изслѣдованія.

Для характеристики полученнаго изогексилтетраметиленгликоля приготовленъ его полный уксусный эфиръ:

$$CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH_2 - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_2.OOC.CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH_2 . OOC . CH_3$$

Гликоль нагрѣтъ съ тройнымъ противъ теоріи количествомъ уксуснаго ангидрида 4 часа съ обратнымъ холодильникомъ. Продуктъ реакціи дважды перегнанъ въ вакуумѣ.

Эфиръ кипитъ 151°—152° при 9 мм. Его константы:

$$d^{20}_{4} = 0,9660; \quad n_{20} = 1,4369.$$

Отсюда MR = 70,02, вмѣсто 69,92 (Эйзенл.).

Анализъ:

0,2010 гр. эфира дали 0,4784 гр. CO_2 и 0,1798 гр. H_2O.

$C_{14}H_{26}O_4$. Вычислено: %C — 65,06; %H — 10,15.
Найдено: „ — 64,91; „ — 10,00.

Густая малоподвижная безцвѣтная жидкость. Запахомъ не обладаетъ.

Описанный β-изогексилтетраметиленгликоль стоитъ въ непосредственной близости къ одному изъ терпенныхъ спиртовъ алифатическаго ряда, именно буплейролу Франческони и Сернаджіотто [1]).

Этотъ спиртъ выдѣленъ изъ эфирнаго масла Bupleurum fruticosum. Авторы, на основаніи его инактивности, а также на основаніи соображеній о превращеніи его въ β-фелландренъ, который является главной составной частью масла Bupleurum fruticosum, приписываютъ буплейролу такое строеніе:

$$CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH_2 - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_2}{\underset{||}{C}} - CH_2 - CH_2OH$$

Въ такой формулѣ характерно отсутствіе непредѣльной связи въ „лѣвой" половинѣ молекулы, т. е. въ сторонѣ изопропильной группировки. Это обстоятельство приближаетъ формулу Франческони и Сернаджіотто къ формулѣ β-изогексилтетраметиленгликоля.

Отношеніе между этими двумя формулами совершенно такое же, какое существуетъ между формулами цитронеллола и цитронеллолгликоля Валлаха, Тиманна и Барбье.

```
CH3  CH3                         CH3  CH3
  \  /                             \  /
   CH                               CH
   |                                |
   CH2                              CH2
  /                                /
CH2   CH2OH                      CH2   CH2OH
|     |                          |     |
CH2   CH2                        CH2   CH2
  \  /                             \  /
   C                                CH
   ||                               |
   CH2                              CH2OH
```

Буплейролъ — β-изогексилтетраметиленгликоль.

[1]) Gaz. chim. ital., **43**, 153, 576.

```
CH3   CH2                      CH3   CH3
   \ //                           \ /
    C                              C — OH
    |                              |
    CH2                            CH2
   /                              /
CH2    CH2OH                   CH2    CH2OH
|      |                       |      |
CH2    CH2                     CH2    CH2
   \  /                           \  /
    CH                             CH
    |                              |
    CH3                            CH3
```

Цитронеллолъ — Цитронеллолгликоль.

Такимъ образомъ, по аналогіи съ номенклатурой Валлаха, изогексилтетраметиленгликоль можетъ быть обозначенъ, какъ „буплейролгликоль".

Однако, между этими двумя парами тѣлъ есть существенная разница. Цитронеллолгликоль, какъ первично-третичный, получается прямой гидратаціей цитронеллола. Буплейролгликоль такимъ путемъ изъ буплейрола не можетъ быть полученъ: гидратація буплейрола неминуемо должна привести къ первично-третичному „оксигидробуплейролу" съ положеніемъ гидроксила при 6-мъ углеродномъ атомѣ.

Съ другой стороны, углеводороды, которые должны получиться въ результатѣ полнаго отщепленія воды, въ случаѣ цитронеллола и цитронеллолгликоля должны быть различны: цитронеллолъ даетъ „лимоненный" линалооленъ, а цитронеллолгликоль—„терпиноленный". Что же касается углеводородовъ изъ буплейрола и буплейролгликоля, то оба эти спирта въ случаѣ правильности формулы Франческони и Сернаджіотто должны дать одинъ и тотъ же „буплейроленъ", или β-изогексилбутадіенъ, т. е. прямой высшій гомологъ изопрена.

Приведенными соображеніями намѣчается возможность синтетической провѣрки формулы буплейрола.

Окись β-изогексилтетраметиленгликоля.

Для полученія окиси изогексилтетраметиленгликоль нагрѣтъ въ теченіе часа съ избыткомъ 60%-й сѣрной кислоты въ колбѣ съ обратнымъ холодильникомъ. Продуктъ реакціи отогнанъ съ паромъ. Перегонъ высоленъ поташемъ и извлеченъ эфиромъ

Послѣ просушки экстракта и отгонки растворителя окись дважды перегнана надъ натріемъ.

$$\begin{array}{l} CH_3 - CH - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH - CH_2 - CH_2 \\ \quad\quad\; | \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \quad\quad\quad\quad\quad\;\; | \\ \quad\;\; CH_3 \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\; CH_2 \text{———} O \end{array}$$

Т. к. — 204° при 748 м.м.

$$d^{20}_{4} = 0{,}8562; \quad n_{20} = 1{,}4360.$$

MR = 47,67, вмѣсто 47,82 (Эйзенл.).

Анализъ:

0,1513 гр. окиси дали 0,4244 гр. CO_2 и 0,1736 гр. H_2O.

$C_{10}H_{20}O$. Вычислено: %C — 76,84; %H — 12,91.
Найдено: „ — 76,50; „ — 12,83.

Совершенно безцвѣтная подвижная жидкость. Запахъ близокъ запаху лимоннаго масла; при разведеніи спиртомъ — отчетливѣе. Это тотъ же запахъ, который сопровождаетъ буплейролгликоль при его полученіи.

Съ полученіемъ этой окиси мы имѣемъ три члена въ ряду моно-β-замѣщенныхъ производныхъ тетрагидрофурана.

Если сравнивать температуры кипѣнія α- и β-изомеровъ, то оказывается, что β-замѣщенные дериваты тетрагидрофурана во всѣхъ извѣстныхъ случаяхъ кипятъ выше соотвѣтствующихъ α-соединеній:

	Темп. кип.		Темп. кип.
α-метилтетрагидрофуранъ (Липпъ [1]); Позанеръ и Эренталь [2]))	77°—79°	β-метилтетрагидрофуранъ (Гарріесъ [6])	86°—87°,5
$\alpha_1\alpha$-диметилтетрагидрофуранъ (Анри [3])	95°	—	—
—	—	β-пропилтетрагидрофуранъ (Лонгиновъ [7])	144°
$\alpha\alpha\alpha'\alpha'$-тетраметилтетрагидрофуранъ (Погоржельскій [4])	113°	$\alpha\alpha\beta'\beta'$-тетраметилтетрагидрофуранъ (Франке [8])	120°—122°
α-гексилтетрагидрофуранъ (Егоровъ [5])	197°—199°	β-изогексилтетрагидрофуранъ (Лонгиновъ)	204°

---

1) Ber., **22**, 2569.
2) CBl. *1903*, II, 551.
3) C. R., **143**, 1221.
4) Ж. Р. Х. О., **30**, 977; **35**, 882.
5) Ж. Р. Х. О., **42**, 1655.
6) Lieb. Ann., **383**, 167.
7) Ж. Р. Х. О., **46**, 1092.
8) Mon., **17**, 89.

Эта намѣчающаяся правильность относительно температуръ кипѣнія α и β замѣщенныхъ производныхъ тетрагидрофурана находитъ простое объясненіе въ томъ, что β-замѣщенныя окиси производятся отъ двупервичныхъ гликолей, тогда какъ α-замѣщенныя окиси — отъ первично-вторичныхъ, двутретичныхъ, первично-третичныхъ и т. под.

Помимо этого, въ окисяхъ, повидимому, сохраняется также вліяніе большей или меньшей развѣтвленности боковой углеродной цѣпи. Этимъ, напримѣръ, можно объяснить столь высокую температуру кипѣнія β-пропилтетрагидрофурана по сравненію съ таковой для $\alpha\alpha\beta\beta'$-тетраметилтетрагидрофурана, а также малую разницу въ температурахъ кипѣнія у норм.-α-гексилтетрагидрофурана и у β-изогексилтетрагидрофурана.

Москва.
Апрѣль 1915 г.

Къ теоріи водяныхъ паровъ.

Инженеръ-технолога К. Я. Мостовича.

Перегрѣтые пары воды, имѣющіе въ настоящее время большое значеніе въ тепловой техникѣ, въ еще меньшей степени приближаются къ идеальному состоянію, характеризуемому закономъ $pV = RT$, нежели такіе, сравнительно легко сжимаемые газы, какъ углекислый газъ CO_2, двуокись сѣры SO_2, и другіе. Даже уравненіе Ванъ-деръ-Ваальса, въ которомъ учитываются вліянія взаимнаго притяженія отдѣльныхъ молекулъ и величина ихъ объема, въ примѣненіи къ перегрѣтымъ водянымъ парамъ даетъ далеко неудовлетворительные результаты. Это обстоятельство указываетъ на существованіе нѣкотораго фактора, обусловливающаго въ большей степени отклоненіе водяныхъ паровъ отъ состоянія идеальныхъ газовъ, нежели явленіе взаимнаго притяженія частицъ и величина объема молекулъ. Это отклоненіе наиболѣе рѣзко проявляется въ особенностяхъ теплоемкости водяныхъ паровъ въ перегрѣтомъ состояніи. А именно, опыты Кноблаухъ и Якоба, и болѣе новые опыты Кноблауха и Гильды Молье [1]) установили съ несомнѣнностью, что теплоемкость перегрѣтыхъ водяныхъ паровъ при постоянномъ давленіи является функ-

---

[1]) Mitteilungen über Forschungsarbeiten. *1911*, томъ 108—109.

цiей температуры и давленія, причемъ вліяніе давленія наиболѣе велико вблизи температуръ насыщенія и совершенно становится незамѣтнымъ при температурахъ 500° — 600°. Для объясненія этой особенности Нернстъ предложилъ разсматривать перегрѣтые пары воды, какъ диссоціирующій газъ по схемѣ $2H_2O = (H_2O)_2 + Q$, гдѣ Q есть теплота диссоціаціи одной граммъ-молекулы газа $(H_2O)_2$. При этомъ допускается, что, какъ газъ (H_2O), такъ и газъ съ двойными молекулами $(H_2O)_2$, точно слѣдуютъ закону $pV = RT$. И дѣйствительно, такъ какъ степень диссоціаціи представляетъ функцію и температуры, и давленія, то можно ожидать, что удѣльная теплота такого газа, находящагося въ состояніи диссоціаціи, будетъ въ значительной степени измѣняться съ измѣненіемъ давленія, являясь въ то же время функціей температуры.

Вліяніе полимеризаціи изслѣдовано уже въ 1885 году Натансономъ для газа N_2O_4 и сравнительно недавно съ успѣхомъ провѣрено Пиромъ для хлора [1]). Гипотеза, предложенная Нернстомъ, разработана въ примѣненіи къ водянымъ парамъ Гербертомъ Леви [2]), но его работа страдаетъ крупными неточностями, какъ теоретическаго характера, такъ и значительными ошибками въ вычисленіяхъ.

Если разсматриваемая смѣсь состоитъ изъ двухъ идеальныхъ газовъ H_2O и $(H_2O)_2$, то равновѣсіе реакціи $2H_2O \rightleftarrows (H_2O)_2 + Q$ характеризуется извѣстной постоянной (константой) равновѣсія K, которая, не завися отъ давленія, представляетъ, вообще говоря, функцію температуры. Въ данномъ случаѣ удобнѣе имѣть дѣло съ парціальными давленіями и при помощи ихъ выразить константу равновѣсія K_p. Если парціальное давленіе газа H_2O равно p_1, парціальное же давленіе газа $(H_2O)_2$ — p_2, то по закону химическаго дѣйствія массъ $K_p = \frac{p_1^2}{p_2}$.

Это выраженіе можно преобразовать, вводя степень диссоціаціи x. При данной степени диссоціаціи x въ газовой смѣси заключается $(1 - x)$ Mol. газа H_2O и $2x$ Mol газа $(H_2O)_2$, такъ какъ одна молекула $(H_2O)_2$ при распаденіи даетъ двѣ молекулы H_2O. Общее же число молекулъ при данной степени диссоціаціи x равно, очевидно $(1 - x) + 2x = (1 + x)$. Если внѣшнее давленіе равно p (въ атм.), то, по закону Дальтона, при одинаковыхъ

[1]) Zeit. phys. Chem. *1908*, **62**.
[2]) Zeit. phys. Chem. *1911*.

объемахъ парціальныя давленія относятся какъ числа молекулъ, то есть

$$\frac{p_1}{p} = \frac{2x}{1+x} \quad \text{откуда} \quad p_1 = p \cdot \frac{2x}{1+x}$$

$$\frac{p_2}{p} = \frac{1-x}{1+x} \quad \text{„} \quad p_2 = p \cdot \frac{1-x}{1+x}$$

Такимъ образомъ, константа равновѣсія получаетъ слѣдующее значеніе

$$K_p = \frac{p_1^2}{p} = p \cdot \frac{4x^2}{1-x^2} \quad \text{или} \quad K_p = \frac{p \cdot x^2}{1-x^2}$$

Что касается степени диссоціаціи x, то ее можно выразить черезъ плотности слѣдующимъ путемъ: если теоретическая плотность не распавшаго газа, въ данномъ случаѣ $(H_2O)_2$ есть d, то плотность газа H_2O будетъ очевидно вдвое менѣе $\left(\frac{d}{2}\right)$; дѣйствительная же плотность (наблюденная) δ можетъ варіировать между предѣлами d и $\frac{d}{2}$, при чемъ $d > \delta > \frac{d}{2}$. При степени диссоціаціи x, въ опредѣленномъ объемѣ газа заключается $n(1-x)$ молекулъ съ плотностью d и $n \cdot 2x$ молекулъ газа съ плотностью $\frac{d}{2}$. Такъ какъ при одинаковыхъ объемахъ плотности обратно пропорціональны числу молекулъ, то получаемъ

$$\frac{d}{\delta} = \frac{n}{n(1+x)} = \frac{1}{1+x}, \quad \text{откуда} \quad x = \frac{d-\delta}{\delta}.$$

Теоретическая плотность d опредѣляется весьма просто изъ уравненія идеальнаго газа $(H_2O)_2$; отнесенное къ 1 килограмму, уравненіе это получитъ видъ $pv = RT$ гдѣ $R = \frac{R}{m} = \frac{848}{36} = \frac{47{,}1}{2}$; слѣдовательно, $p = d \cdot RT$, откуда $d = \frac{p}{RT}$.

Изъ этого уравненія можно опредѣлять значенія d при любой температурѣ. Дѣйствительная же плотность δ можетъ быть взята изъ данныхъ непосредственныхъ опытовъ. Наиболѣе точными опытами касательно опредѣленія удѣльныхъ объемовъ и плотностей перегрѣтыхъ водяныхъ паровъ считаются мюнхенскіе опыты профессора Линде; результаты его опытовъ даются эмпирическимъ уравненіемъ (отнесеннымъ къ одному килограмму пара) $pv = 47{,}1\ T - p(1 + 0{,}02p)\left[0{,}031\left(\frac{373}{T}\right)^3 - 0{,}0052\right]$, гдѣ p выражено въ кил./кв. сант. (атмосферахъ).

Отсюда легко вычислить плотность $\delta = \frac{1}{V}$.

При температурахъ насыщенія я опредѣлялъ значенія x пользуясь новѣйшими данными Шиле. Результаты моихъ вычисленій приведены въ табл. I и II и фигурѣ I.

Таблица I.

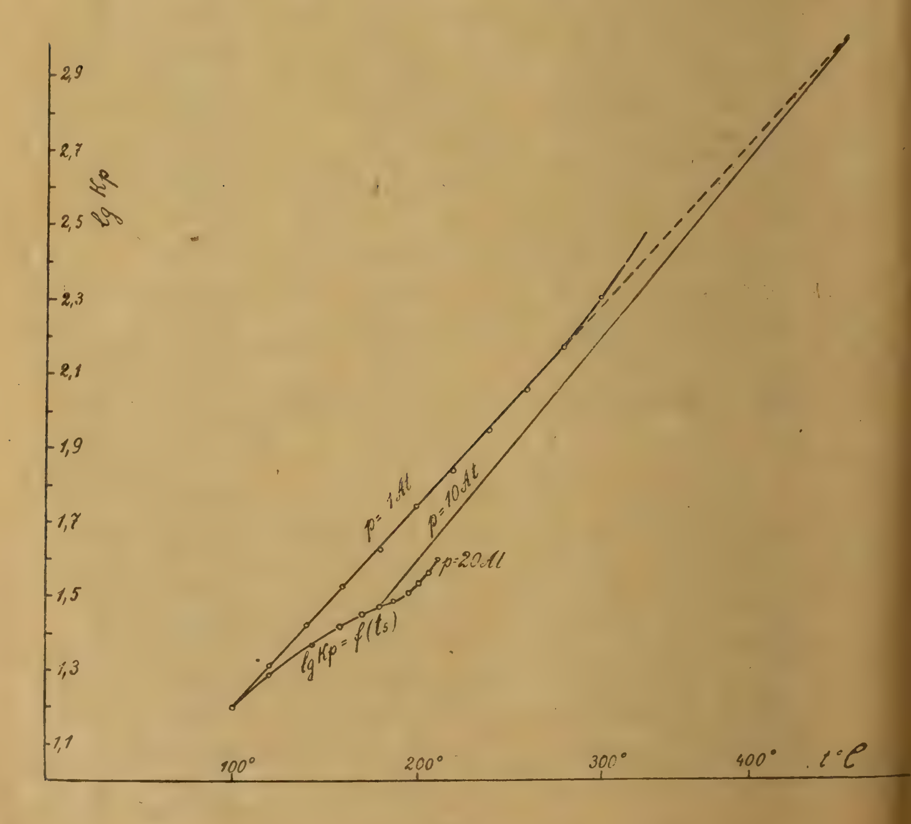
$p = 1$ атм.

$t°$	x	K_p	$\lg K_p$
99,1	0,9700	15,90	1,20140
110	0,9744	18,10	1,25768
120	0,9764	20,50	1,31175
130	0,9792	23,30	1,36736
140	0,9817	26,50	1,42325
150	0,9835	29,60	1,47129
160	0,9854	33,50	1,52504
170	0,9670	39,30	1,59439
180	0,9884	42,30	1,62634
200	0,9910	54,90	1,73957
220	0,9928	68,50	1,83569
240	0,9943	87,50	1,94201
260	0,9956	112,80	2,05231
280	0,9966	146,20	2,16495
300	0,9975	19,009]	2,29885
		$p = 10$ атм.	
179,1	0,8640	29,60	1,47129
200	0,8925	39,20	1,59329
220	0,9149	48,40	1,68485
240	0,9328	67,00	1,82607
260	0,9483	89,90	1,95376
280	0,9604	119,00	2,07555
300	0,9702	160,00	2,20412

Таблица II.

t_5 — температура насыщенія.

p атм.	$t_5°$	x	K_p	$\lg K_p$
1	99,1	0,9700	15,90	1,20140
2	119,6	0,9520	19,40	1,28780
4	142,9	0,9237	23,30	1,36736
6	158,1	0,9021	26,20	1,41830
8	169,6	0,8803	28,00	1,44716
10	179,1	0,8640	29,60	1,47129
12	187,1	0,8474	30,60	1,48572
14	194,2	0,8348	32,20	1,50786
16	200,5	0,8251	34,30	1,53529
18	206,2	0,8183	36,60	1,56348
20	201,4	0,8149	39,60	1,59770



Фиг. 1.

Какъ видно изъ фиг. I точки $\lg K_p$ для различныхъ давленій отъ 1 ат. до 10 ат. и выше, для температуръ отъ насыщенія до 280° располагается на прямыхъ линіяхъ; при болѣе высокихъ температурахъ значенія $\lg K_p$ возрастаютъ сильнѣе и прямыя начинаютъ загибаться кверху. Если разсмотрѣть поближе уравненіе Линде, то мы увидимъ, что второй членъ уравненія при опредѣленной температурѣ $T = 678°$ (абс.) исчезаетъ, и перегрѣтый паръ, начиная съ этой температуры, строго слѣдуетъ закону идеальныхъ газовъ, и степень диссоціаціи x становится равной 1. Въ этомъ заключается неточность уравненія Линде, такъ какъ приближеніе газа къ идеальному состоянію можетъ происходить лишь ассимптотически, достигая его теоретически при безконечно высокой температурѣ.

Изъ выраженія константы $K_p = \frac{px^2}{1 - x^2}$ получается, что, съ уменьшеніемъ величины x, значеніе K_p, а слѣдовательно и $\lg Kp$ также падаетъ.

Непосредственнымъ слѣдствіемъ отсюда будетъ то, что и при температурахъ выше $T = 678°$ точки, представляющія значенія $\lg K_p$ будутъ располагаться на прямыхъ, проходящихъ черезъ рядъ начальныхъ точекъ. Экстраполяція прямыхъ $\lg Kp = f(t)$, позволяетъ вычислить значенія x для любыхъ температуръ. Выше было принято, что оба газа, составляющіе данную смѣсь, подчиняются закону $pv = RT$, вслѣдствіи чего K_p не должно зависѣть отъ давленія, т. е. $\frac{dlgKp}{dp} = 0$, какъ оно слѣдуетъ изъ теоріи Вантъ-Гоффа. Изъ табл. I видно, что съ возрастаніемъ давленія значенія $\lg K_p$ при постоянной температурѣ падаютъ; по мѣрѣ увеличенія температуры прямыя $\lg K_p = f(t)$ все болѣе сближаются; это явленіе объясняется конечно неправильностью допущенія, по которому (H_2O) и $(H_2O)_2$ суть идеальные газы. Съ другой стороны, намъ извѣстно, что съ возрастаніемъ давленія уравненіе Линде становится все болѣе неточнымъ; поэтому мы вправѣ принять, что всѣ прямыя $\lg K_p = f(t)$ имѣютъ направленіе прямой $\lg K_p = f(t)$ для $p = 1$ ат., такъ какъ при этомъ давленіи уравненіе Линде даетъ минимальную погрѣшность. Этотъ результатъ достаточенъ для доказательства правильности гипотезы Нернста, согласно которой перегрѣтые и насыщенные водяные пары образуютъ двойныя молекулы, и, какъ уже выше было указано, если въ данномъ случаѣ $\frac{dlgK_p}{dp} = 0$, то причиной этого является не

вполнѣ строгое подчиненіе газовъ $(H_2O)_1$ и $(H_2O)_2$ законамъ идеальнаго состоянія. Изъ уравненія изохоры, даннаго Вантъ-Гоффомъ, можно теперь опредѣлить теплоту реакціи при постоянномъ давленіи Q_p, а слѣдовательно и таковую при постоянномъ объемѣ Q_v.

Согласно этого уравненія $\frac{d}{dT}\ \ln K_p = \frac{Q_p}{RT^2}$, гдѣ R представляетъ газовую константу, равную 1,985 для 1 Mol., а Q_p — теплоту реакціи, также отнесенную къ 1 Mol. вещества. Въ небольшихъ предѣлахъ температуръ можно принять Q_p величиной постоянной, и воспользоваться уравненіемъ изохоры въ интегрированномъ видѣ, именно: $\ln K_p = \frac{Q_p}{RT} + B$, гдѣ B — интеграціонная постоянная. Если перейти къ десятичнымъ логариѳмамъ, то получается:

$$\lg K_p = -\frac{Q_p}{2{,}303RT} + C \quad \text{гдѣ} \quad C = \frac{B}{2{,}303}, \text{ или,}$$

$$\lg K_p = -\frac{Q_p}{4{,}571T} + C$$

Для $\lg K_p$ было найдено выше, что зависимость $\lg K_p = f(t)$ выражается закономъ прямой линіи, т. е. въ общемъ видѣ $\lg K_p = a + bT$, а потому

$$\frac{Q_p}{4{,}571T} + C = a + bT.$$

Для двухъ значеній температуръ, разность между которыми весьма мала, можно, какъ было уже упомянуто, допустить, что Q остается неизмѣнной; въ такомъ случаѣ

$$a + bT_1 = -\frac{Q_p}{4{,}571T_1} + C \text{ и}$$

$a + bT_2 = -\frac{Q_p}{4{,}571T_2} + C$, откуда, вычитая одно уравненіе изъ другого, получимъ

$$Q_p = 4{,}571bT_1T_2b'T_1T_2, \quad \text{гдѣ} \quad b' = 4{,}571b.$$

Если $T_2 = T_1 + 1^\circ$, то

$$Q_p = b'T_1(T_1 + 1) + b'T_1 + b'T_1^2.$$

Такимъ образомъ, для Q_p (слѣд. и для Q_v) получается законъ, которому подчиняются теплота реакціи вообще съ той особенностью, что здѣсь при $T = 0$, и $Q = 0$.

Въ данномъ случаѣ b представляетъ угловой коэффиціентъ прямой $\lg K_p = f(T)$ равный 0,00535; слѣд. $b' = 0{,}0245$. Аналогичнымъ способомъ можно опредѣлить величину теплоты реакціи при постоянномъ объемѣ Q_v, такъ какъ

$$\ln K_v = -\frac{Q_v}{RT} + D$$

Значеніе постоянной K_v дается выраженіемъ $K_v = \frac{C_1^2}{C_2}$, гдѣ C_1 и C_2 представляютъ соотвѣтственныя концентраціи газовъ $(H_2O)_1$ и $(H_2O)_2$. Для идеальныхъ газовъ, каковыми приняты разсматриваемые, имѣетъ силу соотношеніе $K_v = \frac{K_p}{r.RT}$ гдѣ r — измѣненіе числа молекулъ; для данной реакція $r = 1$, и $K_v = \frac{K_p}{RT}$.

Для зависимости K_v отъ температуры получается такой же законъ, какъ и для K_p.

Въ концѣ концовъ получается

$$Q_v = 0{,}021T + 0{,}021T^2.$$

Для 100°, напримѣръ, получаемъ

$Q_p = 3420$ кал. для 1 Mol (граммъ-молекулы)

$Q_v = 2925$ кал. „ „ „

Опредѣленіе теплоемкостей C_p.

Расходъ тепловой энергіи W_p, необходимой для измѣненія температуры перегрѣтаго пара отъ t_1 до t_2 при условіи постоянства давленія, слагается изъ слѣдующихъ частей (отнесенное къ 1 кил. вещества):

1. теплоты при постоянномъ объемѣ W_v

2. теплоты, эквивалентной работѣ расширенія газа при измѣненіи его температуры на $(t_2 - t_1)°$, равной W_a

3. теплоты диссоціаціи W_d

$$\text{т. е. } W_p = W_v + W_a + W_d;$$

дифференцируя обѣ части этого уравненія по t, получимъ

$$\left(\frac{\partial W_p}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial W_v}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial W_a}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial W_d}{\partial T}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial W_p}{\partial T}\right)_p$$ представляетъ искомую теплоемкость C_p.

$$\left(\frac{\partial W_v}{\partial T}\right)_p$$ очевидно, есть теплоемкость C_v

$W_a = AN$, гдѣ N — работа расширенія при нагрѣваніи газа на $(t_2 - t_1)^\circ$. A — тепловой эквивалентъ работы, равный $\frac{1}{427}$.

При постоянномъ давленіи $N = p(v_2 - v_1)$; $dW_a = AdN = Apdv$, слѣдовательно

$$\left(\frac{\partial W_a}{\partial T}\right)_p = Ap\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p.$$

Величину $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ можно опредѣлить, если извѣстно уравненіе состоянія перегрѣтаго пара; по гипетезѣ Нернста перегрѣтый паръ представляетъ смѣсь двухъ газовъ $(H_2O)_1$ и $(H_2O)_2$. Въ 1 кил. смѣси при данныхъ внѣшнихъ условіяхъ заключается $(1-x)$ кил. газа $(H_2O)_2$ и x кил. газа $(H_2O)_1$, гдѣ x — степень диссоціаціи. Если парціальныя давленія $(H_2O)_1$, и $(H_2O)_2$ равны соотвѣтственно p_1 и p_2, то имѣетъ силу соотношеніе

$$p_1 v = x.47{,}1 T \text{ и}$$

$$p_2 v = (1-x).\frac{47{,}1}{2}T, \text{ откуда } (p_1+p_2)v = \frac{47{,}1}{2}T(1+x),$$

гдѣ 47,1 и $\frac{47{,}1}{2}$ соотвѣтственныя константы $(H_2O)_1$ и $(H_2O)_2$; такъ какъ $(p_1+p_2) = p$ (внѣшнее давленіе), то $pv = \frac{47{,}1}{2}T(1+x)$ откуда

$$p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{47{,}1}{2}\left[1+x+T\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_p\right]$$

слѣдовательно:

$$dW_a = \frac{1}{427}\cdot\frac{47{,}1}{2}\left[1+x+T\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_p\right]$$

или

$$dW_a = 0{,}055\left[1+x+T\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_p\right]$$

Что касается послѣдняго члена W_d, то при весьма малой разности температуръ можно принять Q_v величиной постоянной; выраженіе же $Q_v(x_2 - x_1)$, представляющее измѣненіе теплоты диссоціаціи W_d при повышеніи температуры на $(t_2 - t_1)$, съ уменьшеніемъ разности $(t_2 - t_1)$ стремится къ значенію $Q_v\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_p$, если давленіе остается неизмѣннымъ.

Окончательно получаемъ слѣдующую формулу для C_p, отнесенной къ 1 кил. паровъ:

$$C_p = C_v + 0{,}055\ \left[1 + x + T\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_p\right] + Q_v\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_p$$

или

$$C_p = C_v + 0{,}055(1 + x) + \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_p\ (0{,}055T + Q_v)$$

Коэффиціентъ $\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_p$ просто опредѣляется изъ выраженія: $\ln\frac{dx^2}{1-x^2} = \ln K_p = a + bT$; дифференцируя обѣ части по T, принимая p постояннымъ, получимъ

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_p = \frac{b}{2}\,x(1 - x^2);\ \text{здѣсь}\ b = 2{,}303\ .\ 0{,}00535;\ \text{слѣд.:}$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_p = 0{,}006'2x(1 - x^2).$$

Въ уравненіи для C_p, такимъ образомъ, всѣ величины поддаются вычисленію, за исключеніемъ C_v; эта величина представляетъ теплоемкость водяныхъ паровъ въ перегрѣтомъ состояніи, если бы не происходило явленія диссоціаціи. При опредѣленныхъ температурахъ и давленіи степень диссоціаціи паровъ получаетъ вполнѣ опредѣленное значеніе x, и въ 1 килограммѣ паровъ заключается, слѣдовательно $(1 - x)$ кил. газа $(H_2O)_2$ и x кил. газа $(H_2O)_1$. Принимая, что теплоемкость газа $(H_2O)_2$ вдвое менѣе теплоемкости $(H_2O)_1$, то-есть, полагая молекулярную теплоемкость для обоихъ газовъ одинаковой, получимъ для теплоемкости 1 кил. данной смѣси слѣдующее выраженіе:

$$C_v = C'_v x + \frac{C'_v}{2}(1 - x) = \frac{C'_v}{2}(1 + x),$$

гдѣ C'_v представляетъ теплоемкость идеальнаго газа $(H_2O)_1$.

Принятое выше предположеніе, что (mC_v) для обоихъ газовъ неизмѣнно, нѣсколько произвольно, такъ какъ законы, которымъ слѣдуютъ теплоемкости двухъ-атомныхъ газовъ, не совсѣмъ справедливы для многоатомныхъ.

Правильнѣе было бы принять для даннаго случая формулу Нернста, согласно которой дѣйствительная (истинная) теплоемкость газа при данной температурѣ, отнесенная къ одной граммъ-молекулѣ (молекулярная теплоемкость) равна:

$$mC = 3{,}5 + n\ .\ 1{,}5 + aT,$$

гдѣ n — число атомовъ въ одной молекулѣ, величина же a представляетъ температурный коэффиціентъ, равный 0,001 для двухъатомныхъ газовъ.

Примѣненіе этой формулы, однако, усложняетъ вычисленія, а погрѣшность, обусловливаемая гипотезой $(mC_v)_1 = (mC_v)_2$, незначительна въ виду того, что величина x мало разнится отъ единицы.

Теплоемкость C_v (идеальнаго газа) можетъ быть получена для различныхъ температуръ изъ эмпирической формулы Пира паровъ воды (дѣйствительная молекулярная теплоемкость):

$$mC_v = 6{,}065 + 0{,}001t + 8.10^{-10}t^3.$$

Эта формула получена Пиромъ путемъ экстраполяціи отъ опытныхъ данныхъ при весьма высокихъ температурахъ (1500°, 2000°), когда степень диссоціаціи x разнится отъ 1 на безконечно малую величину, и паръ можно разсматривать, какъ идеальный газъ. Сопоставленіе полученныхъ вычисленіемъ значеній теплоемкостей C_p съ опытными данными Кноблауха и Гильды Молье, представляющихъ наиболѣе достовѣрныя величины, можетъ служить наилучшимъ критеріемъ правильности гипотезы Нернста. Какъ показали вычисленія, формула Пира даетъ слишкомъ малыя значенія mC_p и C_p при температурахъ отъ 300° до 500°.

Таблица III.

Разность $(C_p - C_v)$ для одного килогр. перегрѣтыхъ паровъ.

t_5 — температуры насыщенія.

$p=$	2 атм.	4 атм.	6 атм.	8 атм.
t_5	119,6	142,9	158,1	169,6
t_5	0,170	0,211	0,244	0,264
150	0,159	0,206	—	—
200	0,143	0,183	0,216	0,254
250	0,133	0,159	0,185	0,230
300	0,125	0,144	0,161	0,183
350	0,120	0,132	0,143	0,158
400	0,116	0,124	0,132	0,144
450	0,114	0,118	0,128	0,129
500	0,112	0,114	0,118	0,122
550	0,111	0,113	0,115	0,117

Таблица IV.

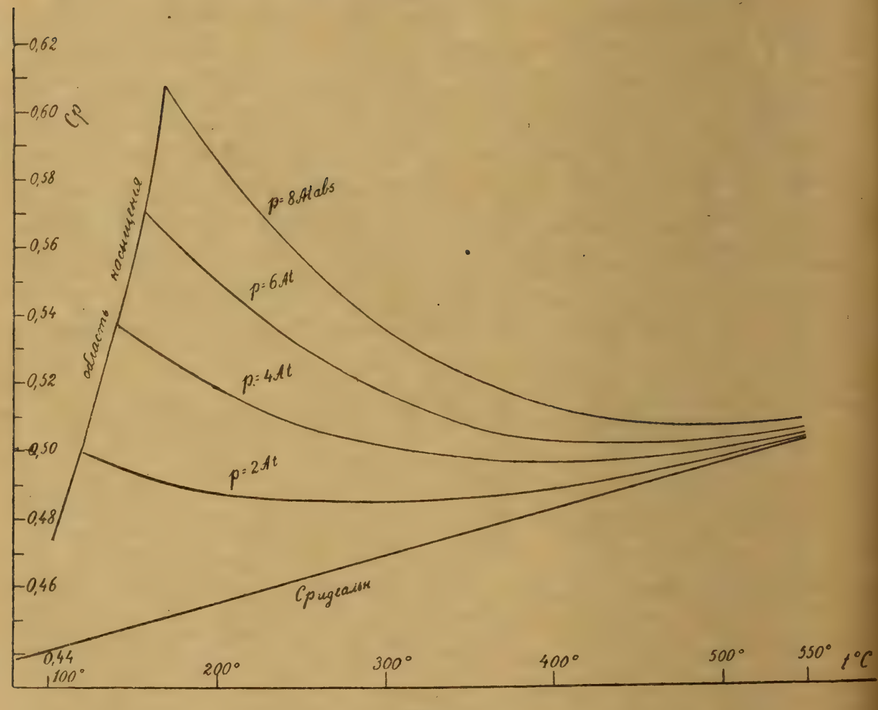
$p=$	2 атм.			4 атм.			6 атм.			8 атм.		
	C_p вычислено.	C_p по опытнымъ даннымъ.	Ошибка въ %.	C_p вычислено.	C_p по опытнымъ даннымъ.	Ошибка въ %.	C_p вычислено.	C_p по опытнымъ даннымъ.	Ошибка въ %.	C_p вычислено.	C_p по опытнымъ даннымъ.	Ошибка въ %.
t_5	0,499	0,506	1,40	0,537	0,533	0,75	0,570	0,566	0,71	0,607	0,603	0,66
150	0,493	0,488	1,02	0,534	0,524	1,88	—	—	—	—	—	—
200	0,486	0,478	1,65	0,518	0,493	5,06	0,550	0,515	6,80	0,585	0,537	8,90
250	0,485	0,478	1,46	0,507	0,485	4,55	0,530	0,502	5,56	0,558	0,502	11,20
300	0,485	0,480	1,04	0,501	0,486	3,08	0,517	0,491	5,28	0,535	0,496	7,85
350	0,486	0,486	0,00	0,498	0,490	1,64	0,507	0,494	2,63	0,522	0,497	5,03
400	0,489	0,493	0,81	0,497	0,496	0,20	0,503	0,499	0,80	0,513	0,502	2,19
450	0,493	0,501	1,60	0,498	0,503	1,00	0,503	0,505	0,40	0,508	0,507	1,97
500	0,499	0,509	1,96	0,501	0,511	1,96	0,505	0,512	1,37	0,508	0,513	0,97
550	0,504	0,517	2,52	0,505	0,518	2,32	0,507	0,519	2,31	0,510	0,520	1,92

Поэтому я воспользовался еще болѣе новыми данными Нернста (1911 г.); по этимъ даннымъ мы имѣемъ слѣдующія значенія истинныхъ молекулярныхъ теплоемкостей водяныхъ паровъ:

при $t = 300°$	$500°$	$1200°$
$mC_v = 6{,}45$	$6{,}95$	$8{,}62$

Интерполяція этихъ значеній приводитъ къ тому, что mC_v и выражается линейной функціей температуры.

Полученные результаты вычисленій сведены въ табл. III и IV (стр. 1154 и 1155) и представлены графически на фигурѣ 2.



Фиг. 2.

Какъ видно изъ сравненія полученныхъ мною значеній съ данными непосредственныхъ опытовъ, погрѣшность возрастаетъ съ увеличеніемъ давленія, но лишь въ одномъ случаѣ, именно при $p = 8$ ат. и $t = 250°$ достигаетъ $11{,}20\%$, въ общемъ же нигдѣ не превышаетъ $7 - 8\%$.

Подобная разница отнюдь не можетъ служить доказательствомъ несостоятельности гипотезы Нернста, такъ какъ при сравненіяхъ

данныхъ опыта съ цифрами теоріи отступленіе въ 8 — 10% явленіе не рѣдкое.

Опредѣленіе теплоты парообразованія.

Еще болѣе точные результаты даетъ примѣненіе гипотезы Нернста къ разсчету теплотъ парообразованія водяныхъ паровъ. Для облегченія этой задачи можно представить себѣ, что при температурѣ насыщенія для выбраннаго давленія вся жидкость испаряется, образуя газъ $(H_2O)_1$, и затѣмъ часть этого газа, опредѣляемая степенью диссоціаціи x образуетъ двойныя молекулы $(H_2O)_2$. Если при этомъ предположить, какъ это было сдѣлано ранѣе, что газъ $(H_2O)_1$ строго слѣдуетъ закону $pv = RT$, то мы получимъ для теплоты парообразованія λ слѣдующее выраженіе

$$\lambda = \lambda' \, Q_p - (1 - x).$$

Здѣсь λ' представляетъ теплоту парообразованія идеальнаго газа $(H_2O)_1$, которую можно вычислить на основаніи уравненія Клапейрона-Клаузіуса

$$\lambda' = RT^2 \frac{dq}{dT}$$

При незначительной разницѣ температуры, λ' можно принять величиной постоянной и проинтегрировать уравненіе въ опредѣленныхъ предѣлахъ; тогда получимъ:

$$\frac{dlnp}{dT} = \frac{\lambda'}{RT^2}$$

слѣдовательно

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\lambda'(T_2 - T_1)}{RT_1T_2},$$

или для 1 килограмма

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\lambda'(T_2 - T_1)}{RT_1T_2}$$

гдѣ p_1, T и p_2, T_2 представляютъ соотвѣтственныя давленія и температуры насыщенія.

Для 1 кил. газа $(H_2O)_1$, постоянная $R = \frac{1}{427} \cdot 47{,}1$ (въ калоріяхъ) и потому

$$\lambda' = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{p_2}{p_1}$$

въ десятичныхъ же логариѳмахъ

$$\lambda' = \frac{2{,}303 \cdot 47{,}1}{427} \cdot \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{p_2}{p_1}$$

Соотвѣтственныя значенія p и T взяты въ произведенныхъ разсчетахъ изъ таблицъ Молье для паровъ воды въ возможно небольшихъ предѣлахъ (0,2 до 0,5 атм.).

Значенія λ, полученныя путемъ разсчета и найденныя изъ опыта, сопоставлены въ таблицѣ V. Какъ видно изъ таблицы, ошибка здѣсь значительно меньше той, которая получалась при опредѣленіи C_p и нигдѣ не превосходитъ допускаемой опытомъ (4%).

Таблица V.

λ выражено въ кал. на кил.

p атм.	температура насыщенія.	λ вычислено.	λ опытное.	Ошибка въ %.
1,0	99,1	547	540	1,30
2,0	119,6	541	527	2,70
4,0	142,9	528	512	3,13
6,0	157,9	518	500,4	3,49
8,0	169,5	508	491,8	3,29
10,0	178,9	498	484,6	2,77
12,0	186,9	491	478,2	2,67
14,0	194,0	483	472,5	2,22
15,0	197,2	479	469,8	1,97

Гипотеза Нернста, находящая себѣ достаточное подтвержденіе въ приведенныхъ выше изслѣдованіяхъ, можетъ быть положена въ основаніе новой теоріи водяныхъ паровъ, и результаты этой теоріи мы вправѣ примѣнить къ рѣшенію многихъ вопросовъ техники.

Полученное отступленіе результатовъ теоретическихъ подсчетовъ отъ данныхъ непосредственныхъ опытовъ въ изслѣдованіи теплоемкости не играетъ въ техникѣ особой роли, тѣмъ болѣе, что величина этой разницы уменьшается, если имѣть дѣло съ средними теплоемкостями между температурой насыщенія и данной температурой перегрѣва. А въ техникѣ приходится считаться именно съ этими средними величинами. Къ тому же Кноблаухъ и другіе экспериментаторы при изслѣдованіи результатовъ своихъ

опытовъ примѣняли въ весьма широкихъ предѣлахъ методы интер-и-экстраполяціи; это обстоятельство еще болѣе умаляетъ значеніе полученныхъ выше отступленій. Главное достоинство гипотезы Нернста заключается въ возможности при ея помощи вывести характеристическое (термодинамическое) уравненіе перегрѣтыхъ водяныхъ паровъ; это уравненіе, уже разъ приведенное выше, имѣетъ слѣдующій видъ (для одного килограмма паровъ):

$$pv = \frac{47{,}1\,T}{2}(1 + x),$$

гдѣ p выражено въ кил. 1 на кв. сант., v — въ куб. мет.

Степень диссоціаціи x опредѣляется изъ уравненія изохоры

$$\lg \frac{px^2}{1 - x^2} = a + b(T - T_S)$$

гдѣ T_S—температура насыщенія (абс.) для p=1 атм.: a=1,20140, b = 0,00535.

Въ предѣлахъ отъ 1 до 20 атм., съ каковыми давленіями приходится встрѣчаться въ техникѣ, можно съ достаточной точностью принять a = 1,20140 для всѣхъ давленій. Такимъ образомъ, получается

$$x = \left[\frac{10^{a + b(T - T_S)}}{p + 10^{a + b(T - T_S)}}\right]^{1/2}$$

отсюда можно легко вычислить значеніе x для любыхъ p и T.

Это характеристическое уравненіе ничуть не сложнѣе уравненія Линде, и, поскольку приведенныя мною выше соображенія правильны, точнѣе послѣдняго.

Въ заключеніе считаю долгомъ выразить сердечную благодарность за полезныя указанія и помощь при разработкѣ мною настоящей статьи преподавателю физической химіи при Рижскомъ Политехническомъ Институтѣ д-ру г. Центнершверу.

Рига.
Рижскій Политехническій Институтъ.
2 марта 1915 г.

Изъ Петроградскаго Политехническаго Института.

О три- и пента-метилен-бис-[α-иминокислотахъ].

Н. А. Шлезингера.

Въ моей прошлой [1]) статьѣ „О многочленныхъ кольцахъ въ мѣдныхъ соляхъ бис-иминокислотъ“ было доказано, что изученіе физическихъ свойствъ мѣдныхъ солей этилен-бис-иминокислотъ необходимо приводитъ къ признанію въ молекулахъ этихъ солей наличности 11-членныхъ колецъ. Естественно возникалъ вопросъ о томъ, удастся-ли полученіе еще болѣе многочленныхъ колецъ

$$\begin{array}{ccc} RR'C—CO—O—Cu—O—CO - CRR' \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ NH———(CH_2)_x———NH \end{array}$$

(гдѣ $x > 2$), если при полученіи бис-иминокислотъ замѣнить этилендиаминъ другими диаминами съ болѣе удаленными другъ отъ друга аминогруппами, т. е., другими словами, не вызоветъ ли расширеніе цикла паденія устойчивости послѣдняго.

Но еще большій интересъ представляло изслѣдованіе мѣдныхъ солей полиметилен-бис-иминокислотъ въ другомъ отношеніи. Въ моей первой статьѣ [1]) уже было упомянуто о важныхъ новѣйшихъ работахъ, заставившихъ расширить представленіе Байера и на такъ наз. „комплексныя“ соединенія. Рядомъ изслѣдованій [2]) была установлена невозможность получить „комплексныя“ соединенія діаминовъ, діоксимовъ, дисульфидовъ и т. д. во всѣхъ тѣхъ случаяхъ, когда ихъ образованіе привело бы къ возникновенію многочленныхъ цикловъ, и эта невозможность привела къ убѣжденію, что „при [3]) образованіи „комплексныхъ“ циклическихъ соединеній имѣютъ силу законности, совершенно подобныя тѣмъ, которыя управляютъ образованіемъ обыкновенныхъ циклическихъ соединеній“, а именно: „способность [4]) къ замы-

---

[1]) Этотъ Журналъ *1914*, 1575.

[2]) Сводку см. у Werner. „Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chemie“. Dritte Auflage *(1913)*, 246, 345, 346 и Tschugaew und Kobljanski; Zeit. anorg. Chem., **83**, 8 *(1913)*.

[3]) Werner. Loc. cit., 245.

[4]) Werner. Loc. cit., 345

канію кольца находится въ такой же зависимости отъ числа членовъ, какъ и въ чисто органическихъ соединеніяхъ". Въ этомъ убѣжденіи и заключается сущность принципа Вернера и Чугаева [1]).

Нетрудно теперь видѣть, что, при условіи примѣнимости только что названнаго принципа къ внутренне-комплекснымъ солямъ, (въ чемъ пока его сторонники не сомнѣвались [2]), тѣмъ болѣе, что самый принципъ былъ развитъ проф. Л. А. Чугаевымъ впервые именно для внутреннекомплексныхъ солей, на ряду съ солями комплексными) надо было ожидать коренной разницы между мѣдными солями различныхъ классовъ бис-иминокислотъ (см. данную выше формулу) въ зависимости отъ числового значенія величины x. Для $x = 2$ или 3 надо было ожидать образованія типичныхъ внутренне-комплексныхъ солей:

```
RR'C — CO — O — Cu — O — CO — CRR' ,
 |    . . . . . . . . . . . . . .  |
NH ————————(CH2)———————— NH
             2 (или 3)
```

для случая-же $x > 5$ надо было ожидать, на основаніи принципа Вернера и Чугаева, либо образованія простыхъ солей

```
RR'C—CO—O—Cu——O—CO—CRR'
 |                    |
NH ——— (CH2)5 ——— NH
```

либо же необразованія солей вовсе. Поэтому, опытная провѣрка принципа Вернера и Чугаева въ примѣненіи къ данному частному случаю могла быть легко осуществлена и обѣщала, на мой взглядъ, результаты, не лишенные нѣкотораго теоретическаго интереса.

Наконецъ, изслѣдованіе бис-иминокислотъ съ $x > 2$ должно было подтвердить или опровергнуть высказанное мною раньше предположеніе о тѣсной зависимости физическихъ свойствъ этилен-бис-иминокислотъ, а также химическихъ особенностей ихъ нитриловъ отъ относительнаго пространственнаго расположенія въ ихъ молекулахъ карбоксильныхъ и иминныхъ группъ.

---

[1]) Терминъ этотъ взятъ мною у Лея [Ley. Ber., **46**, 4043—4044 *(1913)*].
[2]) Ср. Werner. Loc. cit., 246 (наверху страницы).

Въ настоящей статьѣ описаны три- и пента-метилен-бис-[α-иминокислоты]. Оба эти классы бисимино-кислотъ (x=3 или 5) очень между собой схожи и напротивъ того рѣзко разнятся отъ ранѣе описаннаго класса этилен-бис-иминокислотъ (x = 2). Такъ, ихъ нитрилы, приготовлявшіеся, какъ и прежде, взаимодѣйствіемъ ціанистаго калія, въ присутствіи воды, съ солянокислымъ діаминомъ и алдегидомъ или кетономъ, гладко и по большей части легко омыляются дымящей соляной кислотой, между тѣмъ какъ для омыленія нитриловъ этилен-бис-имино-кислотъ приходилось прибѣгать къ крѣпкой сѣрной кислотѣ. Далѣе, и самыя кислоты классовъ x = 3 и x = 5 рѣзко разнятся отъ совершенно нерастворимыхъ кислотъ ряда x = 2, будучи очень легко растворимыми въ водѣ подобно обыкновеннымъ амино-кислотамъ, если только наличность фенильныхъ или другихъ тяжелыхъ радикаловъ не дѣлаетъ ихъ трудно-растворимыми. Теоретическое объясненіе этихъ особенностей я пытаюсь дать въ печатаемой ниже статьѣ: „О мнимой неустойчивости высокомолекулярныхъ имино-кислотъ“.

Мѣдныя соли триметил-бис-[α-иминокислотъ] вполнѣ сходны съ уже описанными солями этилен-бис-иминокислотъ: онѣ голубого или синяго цвѣта, растворимы въ водѣ, имѣютъ нормальный молекулярный вѣсъ и являются неэлектролитами. По развитымъ ранѣе соображеніямъ, ихъ молекулы заключаютъ 12-членныя кольца:

```
RR'C — CO — O — Cu — O — CO — CRR'
 |                                |
NH — CH2 — CH2 — CH2 — NH
```

Нѣсколько иной характеръ носятъ мѣдныя соли пента-метилен-бис-[α-иминокислотъ]: онѣ также очень прочны, но совершенно, или почти совершенно нерастворимы въ водѣ, даже кипящей, и имѣютъ иной оттѣнокъ: фіолетовый, а подчасъ даже розоватый. Такимъ образомъ, ихъ внутренне-комплексная природа не можетъ подлежать никакому сомнѣнію. Для согласованія этого результата съ указанными выше выводами изъ принципа Вернера и Чугаева можно было бы предположить, что разбираемыя соли имѣютъ удвоенный молекулярный вѣсъ и напр. такое строеніе:

$$
\begin{array}{lcl}
RR'C - CO - O - Cu - O - CO - CRR' \\
| \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\
NH \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad NH \\
CH_2 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH_2 \\
CH_2 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH_2 \\
CH_2 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH_2 \\
CH_2 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH_2 \\
CH_2 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH_2 \\
NH \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad NH \\
| \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\
RR'C - CO - O - Cu - O - CO - CRR'
\end{array}
$$

такъ какъ въ этомъ случаѣ онѣ, очевидно, не противорѣчили бы названному принципу. Однако, мнѣ удалось установить кріоскопически въ фенольномъ растворѣ, что на самомъ дѣлѣ соли мономолекулярны, и, слѣдовательно, ихъ строеніе должно быть выражено слѣдующей формулой:

$$
\begin{array}{l}
RR'C - CO - O - Cu - O - CO - CRR' \\
| \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\
NH - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - NH
\end{array}
$$

Приходится признать, такимъ образомъ, что въ мѣдныхъ соляхъ пентаметилен-бис-[α-имино-кислотъ] мы имѣемъ исключеніе изъ принципа Вернера и Чугаева, и это тѣмъ болѣе интересно, что въ образованіи внутренне-комплекснаго соединенія участвуетъ въ данномъ случаѣ 1,5-діаминъ съ алкилированными аминогруппами, т. е. такой діаминъ, аминогруппы котораго, по изслѣдованіямъ проф. Л. А. Чугаева, сами по себѣ независимо даже отъ ихъ относительнаго расположенія, мало способны развивать дополнительныя сродства. Изъ формулы видно, что разбираемыя соли содержатъ въ своей молекулѣ 14-членныя кольца, что впрочемъ, какъ уже было упомянуто, нисколько не отражается на ихъ прочности.

О нѣкоторыхъ наблюденіяхъ, позволяющихъ, можетъ быть, предполагать, что мѣдная соль пента-метилен-бис-[α-имино-изома-

сляной] кислоты способна существовать въ двухъ (стереоизомерныхъ?) модификацiяхъ, см. опытную часть.

Часть экспериментальная.

I. Триметилен-бис-[α-имино-изомасляная] кислота.

Нитрилъ $(CH_3)_2C(CN).NHCH_2CH_2CH_2NH.C(CN)(CH_3)_2$.

7,35 гр. солянокислаго триметилендiамина и 7,0 гр. цiанистаго калiя были облиты водою (10 куб. сант.) и чистѣйшимъ (!) ацетономъ (6,3 гр.) — съ очень сильнымъ разогрѣванiемъ образовался слой масла. По охлажденiи прилито 100 куб. сант. эфира, въ которомъ и растворилось все масло. Черезъ сутки эфиръ слитъ, оставшiяся соли растворены въ 20 куб. сант. воды и дважды извлечены эфиромъ (100 куб. сант.). При испаренiи эфира [но иногда уже во время сливанiя его съ солей] выкристаллизовывается свободный нитрилъ въ видѣ красивыхъ прозрачныхъ табличекъ, трудно растворимыхъ въ водѣ и эфирѣ, и плавящихся при 91° — 92°. Для анализа нитрилъ былъ высушенъ надъ сѣрной кислотой:

0,2239 гр.: 0,5197 гр. CO_2 и 0,1946 гр. H_2O.

Для $C_{11}H_{20}N_4$(208,2). Вычислено: $^0/_0$C = 63,39; $^0/_0$H = 9,68.
Найдено: „ = 63,30; „ = 9,74.

Осажденiемъ высушеннаго сѣрнонатрiевой солью эфирнаго раствора сырого нитрила сухимъ хлористымъ водородомъ получена хлористоводородная соль нитрила. Выходъ ея на дiаминъ = 96$^0/_0$ теорiи.

Навѣска 0,1491 гр.: 11,0 куб. сант. $AgNO_3$ $\left(\frac{1}{10}\text{ норм.}\right)$.

Для $C_{11}H_{20}N_4.2HCl$. Вычислено: $^0/_0$Cl = 25,22.
Найдено: „ = 26,15.

Кислота $(CH_3)_2C(CO_2H).NHCH_2CH_2CH_2NH.C(CO_2H)(CH_3)_2$.

Для омыленiя весь полученный нитрилъ (около $\frac{1}{10}$ мол.) обливается дымящей соляной кислотой (100 куб. сант.): растворенiе происходитъ очень быстро. Черезъ 48 часовъ растворъ кипятится часа три на сѣткѣ съ обратнымъ холодильникомъ, выпаривается до-суха, и остатокъ обработывается въ водномъ растворѣ послѣдовательно окисью серебра и сѣроводородомъ. Полученная т. обр. кислота очищается повторными кристаллизацiями изъ воды, что

сопровождается, въ силу значительной ея растворимости, неизбѣжными большими потерями.

Триметилен-бис-[α-имино-изомасляная] кислота получается изъ воды въ очень своеобразныхъ кристаллахъ: при охлажденіи (или сгущеніи) ея воднаго насыщеннаго раствора появляются тончайшія, весьма гибкія нити, соединенныя концами въ шарообразныя массы, напоминающія нѣкоторые виды водорослей; постепенно, сплетаясь, нити образуютъ какъ бы войлокъ. Изрѣдка, на ряду съ нитями, на днѣ сосуда появляются отдѣльные кристаллы. Нити и кристаллы представляютъ два различныхъ гидрата описываемой бис-иминокислоты, какъ то видно изъ слѣдующихъ анализовъ:

I. Нити:

Навѣска 0,3389 гр. потеряла 0,0441 гр. при 125°.

" 0,1212 гр. дала: 0,2103 гр. CO_2 и 0,1006 гр. H_2O.

Для $C_{11}H_{22}N_2O_4 + 2H_2O$. Вычисл.: $^0/_0$C = 46,77; $^0/_0$H = 9,30; $^0/_0H_2O$ = 12,77
Найдено: " = 47,32; " = 9,30; " = 13,01.

II. Кристаллы:

Навѣска 0,1190 гр. потеряла 0,0078 гр. при 150° (очень трудно отдаетъ воду).

Навѣска 0,1586 гр.: 0,2900 гр. CO_2 и 0,1312 гр. H_2O.

Для $C_{11}H_{22}N_2O_4 + H_2O$. Вычисл.: $^0/_0$C = 49,96; $^0/_0$H = 9,17; $^0/_0H_2O$ = 6,81.
Найдено: " = 49,87; " = 9,27; " = 6,55.

Кислота крайне легко растворима въ водѣ, нерастворима въ спиртѣ, и по прибавленіи послѣдняго къ ея водному раствору выпадаетъ въ видѣ студенистой массы. Безводная кислота не плавится и не измѣняется замѣтно даже выше 360° (кипящій антраценъ).

Мѣдная соль образуется крайне легко (уже на холоду) изъ свободной кислоты и углекислой мѣди въ присутствіи воды. Соль легко растворима и кристаллизуется изъ нея (съ тремя частицами воды) въ прекрасныхъ темно-синихъ ромбическихъ кристаллахъ, длиною въ $1^1/_2$ сант. и болѣе. При сушеніи она пріобрѣтаетъ фіолетовый оттѣнокъ. Соль хорошо кристаллизуется и изъ абсолютнаго спирта. При осажденіи ѣдкими щелочами только часть мѣди осаждается, другая же даетъ темно-синій растворъ. Анализъ соли:

I. Изъ воды:

Навѣска 0,9619 гр. потеряла 0,1416 гр. при 130°.

" 0,1416 гр. дала при электролизѣ 0,0243 гр. Cu.

Для $C_{11}H_{20}N_2O_4Cu + 3H_2O$. Вычислено: $^0/_0Cu = 17,57$; $^0/_0H_2O = 14,94$.
Найдено: „ $= 17,22$: „ $= 14,72$.

II. Изъ спирта:

Навѣска 0,1611 гр. дала при электролизѣ 0,0331 гр. Cu.

Для $C_{11}H_{20}N_2O_4Cu$. Вычислено: $^0/_0Cu = 20,65$.
Найдено: „ $= 20,54$.

Молекулярный вѣсъ соли опредѣленъ кріоскопически для безводной соли:

Навѣска соли.	Навѣска воды.	Δ	Найд. мол. вѣса.	Выч. для $C_{11}H_{20}N_2O_4Cu$.
0,4327 гр.	14,99 гр.	0°,183	290,2	307,8.
0,5229 „	—	0°,216	297,2	

II. Триметилен-бис-[α-иминофенилуксусная] кислота.

Нитрилъ $C_6H_5CH(CN).NHCH_2CH_2CH_2NH.CH(CN)C_6H_5$.

Въ профильтрованный растворъ 7,35 гр. солянокислаго триметилендіамина и 7,0 гр. ціанистаго калія въ смѣси (100 куб. сант.) равныхъ объемовъ воды и чистѣйшаго (!) карбинола прилито сразу 10,05 гр. бензалдегида: тотчасъ же выпало съ сильнымъ разогрѣваніемъ тяжелое масло, закристаллизовавшееся при встряхиваніи. На слѣдующій день прилито 50 куб. сант. воды, нитрилъ отсосанъ, промытъ водою, повторно растертъ со спиртомъ, вновь отсосанъ, промытъ эфиромъ и высушенъ надъ сѣрной кислотой.

Навѣска 0,1956 гр.: 0,5373 гр. CO_2 и 0,1200 гр. H_2O.

Для $C_{19}H_{20}N_4$. Вычислено: $^0/_0C = 74,95$; $^0/_0H = 6,63$.
Найдено: „ $= 74,92$; „ $= 6,88$.

Нитрилъ легко растворимъ въ бензолѣ, трудно въ спиртѣ или эфирѣ, нерастворимъ въ водѣ. Хорошо кристаллизуется изъ эфира въ ромбическихъ табличкахъ. Спекается въ запаянномъ капиллярѣ при 96° и плавится въ безцвѣтную жидкость при 97—98°. Выходъ чистаго нитрила 10,7 гр. (теорія: 15,2 гр.).

Въ отличіе отъ соотвѣтствующаго нитрила этилендіаминоваго ряда данный нитрилъ гладко омыляется дымящей соляной кислотой. Спеціальными опытами было доказано, что при этомъ не образуется замѣтнаго количества бензалдегида.

Кислота $C_6H_5CH(CO_2H).NHCH_2CH_2CH_2NH.CH(CO_2H)C_6H_5$.

Нитрилъ (9,7 гр.) былъ облитъ дымящей соляной кислотой (200 куб. сант.) — полнаго растворенія не произошло. Черезъ сутки все вмѣстѣ разбавлено 200 куб. сант. воды и кипятилось 2 часа съ обратнымъ холодильникомъ, при чемъ все быстро

растворилось. Затѣмъ выпарено до-суха, вновь растворено въ водѣ, профильтровано, сгущено до кристаллизаціи, отсосано и по раствореніи въ слабой соляной кислотѣ почти нейтрализовано содой, растворъ и осадокъ вмѣстѣ выпарены и высушены на водяной банѣ; затѣмъ холодной водой извлечена вся поваренная соль, а оставшаяся кислота промыта спиртомъ и эфиромъ. Она оказалась совершенно чистой и не содержала кристаллизаціонной воды.

Навѣска 0,1507 гр.: 0,3688 гр. CO_2 и 0,0895 гр. H_2O.

Для $C_{19}H_{22}N_2O_4$(342,24). Вычислено: %C = 66,60; %H = 6,49.
Найдено: „ = 66,74; „ = 6,66.

Кислота эта совершенно нерастворима даже въ кипящей водѣ, а также въ спиртѣ и эфирѣ; не плавится еще при 300°.

Хлоргидратъ кислоты получается при сгущеніи раствора кислоты въ слабой соляной кислотѣ. Онъ трудно растворимъ въ холодной водѣ, легко въ горячей, трудно въ кипящемъ спиртѣ, легче въ карбинолѣ. При нагрѣваніи въ запаянномъ капиллярѣ до 250° не измѣняется замѣтно; выше — начинаетъ постепенно желтѣть, но не плавится. Кристаллизуется безъ воды.

0,2214 гр.: 10,65 куб. сант. $AgNO_3$ $\frac{1}{10}$ норм.

Для $C_{19}H_{22}N_2O_4$ 2HCl. Вычислено: %Cl = 17,16.
Найдено: „ = 17,05.

Мѣдная соль. Приготовлена обычнымъ путемъ, кипяченіемъ воднаго раствора кислоты съ малахитомъ; перекристаллизованная изъ горячей воды, въ которой соль трудно растворима, имѣетъ видъ войлока изъ темносинихъ мелкихъ иголочекъ. При сушеніи оттѣнокъ ея нѣсколько мѣняется.

0,7578 гр. потеряли 0,0325 гр. при 120°.
0,1341 гр. безводной соли (= 0,1384 гр. водной) дали 0,0260 гр. CuO.

Для $C_{19}H_{20}N_2O_4Cu + H_2O$. Вычислено: %Cu = 15,07; $\%H_2O$ = 4,26.
Найдено: „ = 15,01; „ = 4,29.

Метиловый эфиръ.

$$C_6H_5CH(CO_2CH_3) - NH(CH_2)_3NH - CH(CO_2CH_3)C_6H_5.$$

5,5 гр. анализированной кислоты облиты 200 куб. сант. карбинола и три часа насыщались при кипяченіи сухимъ хлористымъ водородомъ: раствореніе произошло очень быстро. Послѣ отгонки карбинола въ вакуумѣ отсосано, промыто (осторожно!) спиртомъ и эфиромъ — получено 5,0 гр. кристаллическаго хлоргидрата. Для анализа онъ высушенъ надъ натронной известью.

0,1590 гр.: 7,13 куб. сант. $AgNO_3$ $\frac{1}{10}$ норм.

Для $C_{21}H_{26}N_2O_4.2HCl$. Вычислено: $^0/_0Cl$ = 16,00.
Найдено: „ = 15,90.

Эта соль легко растворима въ водѣ и въ кипящемъ спиртѣ.

Для полученія свободнаго эфира около 5 гр. хлоргидрата растворено въ 50 куб. сант. воды, облито эфиромъ и разложено (при охлажденіи) большимъ избыткомъ поташа. Послѣ сушенія сѣрнонатріевой солью, эфиръ отогнанъ, а остатокъ поставленъ надъ сѣрной кислотой. Выдѣлившіеся при этомъ кристаллы отжаты и анализированы.

0,2180 гр.: 0,5450 гр. CO_2 и 0,1426 гр. H_2O.

Для $C_{21}H_{26}N_2O_4$(370,3). Вычислено: $^0/_0C$ = 68,05; $^0/_0H$ = 7,09.
Найдено: „ = 68,18; „ = 7,39.

Этотъ эфиръ нерастворимъ въ водѣ, легко растворимъ въ спиртѣ, эфирѣ, бензолѣ.

Плавится не рѣзко 66,5° — 68,5°.

Этиловый эфиръ.

$$C_6H_5CH(CO_2C_2H_5) . NH(CH_2)_3NH . CH(CO_2C_2H_5)C_6H_5.$$

4 гр. анализированной кислоты и 150 куб. сант. абс. спирта этерифицированы, какъ указано при метиловомъ эфирѣ, но растворенiе происходитъ здѣсь очень медленно. Дальнѣйшая переработка на сложный эфиръ велась какъ обычно. По отгонкѣ эфира (растворителя) изъ оставшагося масла, при стоянiи надъ сѣрной кислотой начали кристаллизоваться красивыя прозрачныя косоугольныя таблички, оказавшіяся искомымъ эфиромъ. Т. пл. 42°,8 — 43°,8.

0,1591 гр.: 0,4052 гр. CO_2 и 0,1089 гр. H_2O.

Для $C_{23}H_{30}N_2O_4$(398,2). Вычислено: $^0/_0C$ = 69,31; $^0/_0H$ = 7,61.
Найдено: „ = 69,45; „ = 7,67.

Хлоргидратъ этиловаго эфира полученъ пропусканіемъ сухого хлористаго водорода въ его эфирный растворъ. Для анализа высушенъ надъ натронной известью:

0,2793 гр.: 11,5 куб. сант. $AgNO_3$ $\frac{1}{10}$ норм.

Для $C_{20}H_{30}N_2O_4.2HCl$. Вычислено: $^0/_0Cl$ = 15,05.
Найдено: „ = 14,60.

Легко растворимъ въ водѣ, при нагрѣванiи въ запаянномъ капиллярѣ выше 200° выдѣляетъ газы и сильно стекается, желтѣя, но не плавится даже при 230°.

III. Триметилен-бис-[α-иминооктановая] кислота.

Нитрилъ $C_6H_{13}CH(CN).NH(CH_2)_3NH.CH(CN)C_6H_{13}$.

Къ профильтрованному раствору 7,0 гр. ціанистаго калія и 7,35 гр. солянокислаго триметилендіамина въ 50 куб. сант. воды и 50 куб. сант. абс. спирта прибавлено 12,0 гр. свѣжеперегнаннаго энантола: съ сильнымъ разогрѣваніемъ образовался слой легкаго масла. На слѣдующій день разбавлено водою (500 куб. сант.), извлечено эфиромъ, эфирная вытяжка высушена сѣрнонатріевой солью, и, при тщательномъ устраненіи доступа влаги, была осаждена сухимъ хлористо-водороднымъ газомъ. Образующаяся соль имѣетъ видъ тѣста и не поддается отсасыванію: она перенесена поэтому на фильтръ, по возможности промыта эфиромъ, растерта съ нимъ, затѣмъ отсосана и полученная воскообразная масса высушена въ вакуумѣ надъ хлористымъ кальціемъ и кусочками ѣдкаго кали. Выходъ 16 гр. сухого порошка (теорія 19,6 гр.). Для анализа соль сушилась еще надъ натронной известью.

0,2210 гр.: 0,1578 гр. AgCl.

Для $C_{19}H_{36}N_4.2HCl$(393.3). Вычислено: $^0/_0$Cl = 18,03.
Найдено: „ = 17,65.

Соль крайне трудно растворима въ водѣ, при нагрѣваніи съ нею разлагается гидролитически (на энантолъ, триметилендіаминъ и синильную кислоту). При нагрѣваніи въ запаянномъ капиллярѣ разлагается постепенно, начиная съ приблизительно 185°, плавится между 215° — 230°.

Кислота $C_6H_{13}CH(CO_2H).NH(CH_2)_3NH.CH(CO_2H)C_6H_{13}$.

При попыткѣ омылить нитрилъ дымящей соляной кислотой оказалось, что омыленіе (раствореніе) происходитъ чрезвычайно медленно (въ двѣ недѣли омылилась лишь $\frac{1}{10}$ часть изъ 10 гр. солянокислаго нитрила) и выходъ кислоты вслѣдствіе этого крайне ничтоженъ. Удобнѣе, поэтому, производить омыленіе крѣпкой сѣрной кислотою.

10,0 гр. хлористоводородной соли нитрила внесены въ 100 гр. сильно охлажденной крѣпкой сѣрной кислоты: раствореніе происходитъ быстро. Черезъ 48 часовъ прилито по каплямъ и при охлажденіи сперва 100 куб. сант. дымящей соляной кислоты, а потомъ 50 куб. сант. воды. Не взирая на выпавшій при этомъ осадокъ, вся смѣсь кипятилась 4 часа съ обратнымъ холодильникомъ, профильтрована черезъ мокрый фильтръ [на послѣднемъ

осталось небольшое количество маслянистаго вещества, затвердѣвавшаго при охлажденіи] и фильтратъ осажденъ нейтрализованіемъ содою. Полученная т. обр. кислота отсосана и путемъ однократной кристаллизаціи изъ смѣси карбинола съ дымящей соляной кислотой превращена въ хлоргидратъ. Для анализа послѣдній промытъ (осторожно!) абсолютнымъ спиртомъ и эфиромъ и высушенъ надъ сѣрной кислотой.

0,1471 гр.: 6,60 куб. сант. $AgNO_3$ $\frac{1}{10}$ норм.

Для $C_{19}H_{38}N_2O_4.2HCl$(431,3). Вычислено: $^0/_0Cl = 16,44$.
Найдено: „ = 15,91.

Соль очень легко растворима въ карбинолѣ, водою разлагается, при нагрѣваніи въ запаянномъ капиллярѣ разлагается и очень сильно спекается, но не плавится еще даже при 230°.

Свободная кислота получена нейтрализованіемъ содою раствора анализированнаго хлоргидрата въ карбинолѣ. Послѣ отсасыванія, кислота промыта водою до исчезновенія реакціи на Cl′, затѣмъ спиртомъ и эфиромъ, и высушена при 110°.

0,1905 гр.: 0,4455 гр. CO_2 и 0,1831 гр. H_2O.

Для $C_{19}H_{38}N_2O_4$(358,4). Вычислено: $^0/_0C = 63,62$; $^0/_0H = 10,71$.
Найдено: „ = 63,78; „ = 10,77.

Кислота нерастворима въ водѣ, но растворяется въ соляной кислотѣ.

Мѣдная соль получена кипяченіемъ свободной кислоты съ малахитомъ и очень большимъ объемомъ воды. Соль крайне трудно растворима въ кипящей водѣ, почти вовсе нерастворима въ холодной. Цвѣтъ ея голубой.

0,1550 гр.: 0,0231 гр. Cu (электролитически).

Для $C_{19}H_{36}N_2O_4Cu$. Вычислено: $^0/_0Cu = 15,14$.
Найдено: „ = 14,90.

Метиловый эфиръ.

$$C_6H_{13}CH(CO_2CH_3)\,.\,NH_2(CH_2)_3NH\,.\,CH(CO_2CH_3)C_6H_{13}.$$

3,0 гр. анализированной кислоты облиты 150 куб. сант. карбинола и превращены обычнымъ путемъ по *Э. Фишеру* въ эфиръ. Послѣ отгонки спирта въ вакуумѣ, разложено поташомъ, полученный эфирный растворъ высушенъ сѣрнонатріевой солью, эфиръ отогнанъ, а оставшееся масло доведено до постояннаго вѣса въ эксикаторѣ надъ сѣрной кислотой. Закристаллизовать его не удалось. При анализѣ оно оказалось не совсѣмъ еще

чистымъ искомымъ эфиромъ. Въ виду недостаточной чистоты препарата рефракція опредѣляема не была.

0,1270 гр.: 0,3072 гр. CO_2 и 0,1246 гр. H_2O.

Для $C_{21}H_{42}N_2O_4$(386,4). Вычислено: %C = 65,22; %H = 10,98.
Найдено: „ = 65,97; „ = 11,00.

IV. Пентаметилен-бис-[α-иминофенилуксусная] кислота.

Нитрилъ $C_6H_5CH(CN).NH(CH_2)_5NH.CH(CN)C_6H_5$.

Къ прозрачному раствору 9,0 гр. солянокислаго пентаметилендіамина и 7,5 гр. ціанистаго калія въ смѣси 60 куб. сант. воды и 45 куб. сант. карбинола (свободнаго отъ ацетона!) прилитъ растворъ 11,0 гр. бензалдегида въ 15 куб. сант. того же карбинола — при этомъ произошло лишь незначительное разогрѣваніе. Одиннадцать сутокъ спустя выпавшій въ видѣ масла нитрилъ переведенъ въ эфирный растворъ, остатокъ реакціонной смѣси разбавленъ большимъ объемомъ воды, извлеченъ эфиромъ, и всѣ соединенныя эфирныя вытяжки переработаны обычнымъ путемъ на хлористоводородную соль. Выходъ послѣдней на діаминъ теоретическій (20,0 гр. вмѣсто теор. 20,3).

0,2015 гр.: 0,1462 гр. AgCl.

Для $C_{21}H_{24}N_4.2HCl$(405,2). Вычислено: %Cl = 17,48.
Найдено: „ = 17,93.

Соль растворима въ водѣ и въ карбинолѣ. При нагрѣваніи въ запаянномъ капиллярѣ она разлагается вблизи 141° съ пожелтѣніемъ и выдѣленіемъ пузырьковъ газа.

Подобно соотвѣтствующему нитрилу триметиленоваго ряда и въ отличіе отъ нитрила этилен-бис-[α-иминофенилуксусной] кислоты данный нитрилъ легко и гладко омыляется дымящей соляной кислотою, при чемъ не образуется сколько-нибудь замѣтныхъ количествъ бензалдегида, какъ то было мною установлено въ особо для этой цѣли поставленныхъ опытахъ.

Кислота $C_6H_5CH.(CO_2H).NH(CH_2)_5NH.CH(CO_2H)C_6H_5$.

Хлористоводородная соль нитрила (20 гр.) облита дымящей соляной кислотой (200 куб. сант.): раствореніе происходитъ очень быстро. На слѣдующій день растворъ кипятился около 2 часовъ, выпаренъ до-суха, остатокъ растворенъ въ водѣ, точно нейтрализованъ содой, и все вмѣстѣ (т. е. выпавшая кислота и ея маточный растворъ) выпарено на банѣ до-суха и затѣмъ на банѣ же очень тщательно высушено: опытъ показалъ, что операція сушенія

сильно повышаетъ выходъ кислоты, очевидно, потому, что иначе часть кислоты переходитъ въ растворъ въ видѣ хлоргидрата (см. ниже), за счетъ не вполнѣ точно нейтрализованной соляной кислоты. Полученный послѣ сушенія тонкій порошокъ растертъ съ 100 куб. сант. воды, отсосанъ и промытъ сперва водою до полнаго удаленія поваренной соли, а затѣмъ спиртомъ и эфиромъ. Выходъ около 14,0 гр. (вмѣсто теорет. 18,5 гр.). Для анализа кислота нѣсколько разъ перекристаллизована изъ кипящей воды. Препаратъ № 1 высушенъ надъ сѣрной кислотой, препаратъ № 2—при 105°.

I. 0,2386 гр.: 0,5927 гр. CO_2 и 0,1543 гр. H_2O.

II. 0,2439 гр.: 0,6065 гр. CO_2 и 0,1560 гр. H_2O.

Для $C_{21}H_{26}N_2O_4$(370,3). Вычислено: %C = 68,05; %H = 6,84.
Найдено: I „ = 67,74; „ = 7,24.
„ II „ = 67,81; „ = 7,16.

Кислота кристаллична, очень трудно растворяется въ водѣ, даже кипящей (около 3,5 гр. въ литрѣ), нерастворима въ спиртѣ и эѳирѣ и не плавится еще при 300°.

Сѣрнокислая соль кислоты, полученная раствореніемъ послѣдней въ слабой сѣрной кислотѣ и сгущеніемъ до кристаллизаціи, крайне растворима, кристаллизуется трудно, но въ хорошо образованныхъ кристаллахъ. Для анализа она промыта спиртомъ и высушена надъ сѣрной кислотой.

0,2100 гр.: 0,0944 гр. $BaSO_4$.

Для $C_{21}H_{26}N_2O_4.H_2SO_4$. Вычислено: %S = 6,85.
Найдено: „ = 6,50.

Хлористоводородная соль получена изъ ниже описаннаго этиловаго эфира его омыленіемъ слабою соляною кислотою, послѣдующимъ выпариваніемъ раствора и промываніемъ ацетономъ (I) или же кристаллизаціей изъ слабой соляной кислоты съ послѣдующимъ промываніемъ спиртомъ и эфиромъ (II). Для анализа въ обоихъ случаяхъ взята воздушносухая соль.

I. 0,1588 гр.: 6,85 куб. сант. $\frac{1}{10}$ норм. $AgNO_3$.

II. 0,1930 гр.: 8,29 куб. сант. $\frac{1}{10}$ норм. $AgNO_3$.

Для $C_{21}H_{26}N_2O_4.2HCl + H_2O$. Вычислено: %Cl = 15,37.
Найдено: I „ = 15,29.
„ II „ = 15,23.

Опредѣленіе кристаллизаціонной воды не удалось, такъ какъ при этомъ (105°) терялась часть хлористаго водорода. Соль крайне растворима въ водѣ.

Мѣдная соль приготовлена кипяченіемъ тщательно растертой смѣси кислоты и малахита съ 80%-ымъ виннымъ спиртомъ, перекристаллизована изъ того же растворителя. Она голубого цвѣта и, подобно растворимой формѣ мѣдной соли пентаметилен-бис-[α-иминоизомасляной] кислоты (см. дальше), разлагается, повидимому, гидролитически водою, ибо, будучи одинаково нерастворимою въ водѣ (въ силу гидролиза) и въ спиртѣ (абсолютномъ), оказывается растворимою, хотя и плохо, въ водномъ спиртѣ.

0,1711 гр. потеряли при 110° 0,0132 гр. и дали 0,0289 гр. CuO.

Для $C_{12}H_{24}N_2O_4Cu + 2H_2O$. Вычислено: %Cu = 13,58; %Ag = 7,70.
Найдено: „ = 13,50; „ = 7,71.

Никкелевая соль получены изъ раствора кислоты въ теоретическомъ количествѣ ѣдкаго кали путемъ осажденія его вычисленнымъ объемомъ титрованнаго раствора сѣрнокислаго никкеля. Она блѣднаго сѣровато-зеленоватаго цвѣта и совершенно нерастворима даже въ кипящей водѣ. Для анализа высушена до постояннаго вѣса при 120°.

0,1788 гр.: 0,0239 гр. Ni (электролитически).

Для $C_{21}H_{24}N_2O_4Ni$(426,96). Вычислено: %Ni = 13,74.
Найдено: „ = 13,37.

Этиловый эфиръ

$$C_6H_5CH(CO_2C_2H_5) . NH(CH_2)_5NH . CH(CO_2C_2H_5)C_6H_5.$$

Его хлористоводородная соль получается трехчасовымъ кипяченіемъ въ токѣ сухого хлористаго водорода 7,0 гр. анализированной кислоты съ 250 куб. сант. абсолютнаго спирта, частичной отгонкой затѣмъ спирта въ вакуумѣ, при температурѣ бани не свыше 60°, и отсасываніемъ выкристаллизовывающагося при охлажденіи хлоргидрата. Для анализа соль промывалась эфиромъ и сушилась въ теченіе 5 минутъ при 105°. Она очень легко растворима въ водѣ, плавится съ разложеніемъ при 232°.

0,1486 гр.: 6,00 куб. сант. $\frac{1}{10}$ норм. $AgNO_3$.

Для $C_{25}H_{34}N_2O_4.2HCl$. Вычислено: %Cl = 14,20.
Найдено: „ = 14,31.

Свободный эфиръ. Покрытый слоемъ эфира растворъ только что описанной соли въ 10 частяхъ воды осторожно, при охлажденіи, разложенъ содовымъ растворомъ и извлеченъ эфиромъ, при чемъ подъ конецъ прибавлено много поташа. Эфирный растворъ дважды промытъ водою, высушенъ сѣрнонатріевой солью

профильтрованъ, осторожно сгущенъ на банѣ, потомъ оставленъ стоять 2 недѣли въ эксикаторѣ надъ сѣрной кислотою. Полученный т. обр. въ видѣ свѣтло-желтаго, не слишкомъ тягучаго масла эфиръ былъ чистъ, какъ показываетъ слѣдующій анализъ:

0,1161 гр.: 0,2985 гр. CO_2 и 0,0845 гр. H_2O.

Для $C_{25}H_{34}N_2O_4$. Вычислено: %C = 70,37; %H = 8,04.
Найдено: „ = 70,12; „ = 8,16.

Этотъ эфиръ нерастворимъ въ водѣ, легко растворимъ въ эфирѣ, не способенъ перегоняться въ вакуумѣ, обладаетъ нормальной рефракціей.

$$d\frac{20}{4} = 1,0775; \quad n^{D}_{20} = 1,5247.$$

Молекул. рефр. вычисл. 121,15; найдена 121,18.

Метиловый эфиръ

$$C_6H_5CH(CO_2CH_3) . NH(CH_2)_5NH . CH(CO_2CH_3)C_6H_5.$$

Полученъ совершенно въ тѣхъ же условіяхъ, какъ и этиловый.

0,1140 гр.: 0,2905 гр. CO_2 и 0,0804 гр. H_2O.

Для $C_{23}H_{30}N_2O_4$(398,2). Вычислено: %C = 69,31; %H = 7,61.
Найдено: „ = 69,50; „ = 7,91.

Этотъ эфиръ представляетъ свѣтло-желтое масло, до того густое, что не выливается изъ опрокинутаго сосуда. Нерастворимъ въ водѣ, легко растворимъ въ эфирѣ и неспособенъ перегоняться. Рефракція нормальна.

$$d\frac{20}{4} = 1,1087; \quad n^{20}_{D} = 1,5353.$$

Молекулярная рефр. вычисл. 111,93; найд. 111,87.

V. Пентаметилен-бис-[α-иминопропіоновая] кислота.

Нитрилъ $CH_3CH(CN) . NH(CH_2)_5NH . CH(CN)CH_3$.

Къ 9,0 гр. солянокислаго пентаметилендіамина прилито 100 куб. сант. эфира, 5 куб. сант. воды, 5,0 гр. ацеталдегида и затѣмъ, при сильномъ охлажденіи снѣгомъ съ солью, прибавленъ по каплямъ растворъ 7,0 гр. ціанистаго калія въ 15 куб. сант. воды. Черезъ сутки переработано обычнымъ путемъ (см. напр. подъ № VI) на хлористоводородную соль нитрила, выходъ которой вполнѣ удовлетворителенъ. Однако, омыленіе нитрила не протекаетъ вполнѣ гладко.

Кислота $CH_3CH(CO_2H) . NH(CH_2)_5NH . CH(CO_2H)CH_3$.

Нитрилъ (солянокислый) облитъ дымящей соляной кислотой, на слѣдующій день полученный растворъ кипятился съ обратнымъ холодильникомъ, выпаривался до-суха, а остатокъ извлеченъ абсолютнымъ спиртомъ. Послѣ отгонки спирта темная масса обработана въ водномъ растворѣ послѣдовательно сперва окисью серебра, потомъ сѣроводородомъ, растворъ выпаренъ до-суха, полученный осадокъ извлеченъ кипящимъ абсолютнымъ спиртомъ, въ который перешло немного смолы, перенесенъ затѣмъ на пористую тарелку и промытъ на ней абсолютнымъ спиртомъ. Такимъ путемъ изъ 9,0 гр. хлористоводородной соли кадаверина получено 7,2 гр. сухой, но еще очень нечистой кислоты. Для дальнѣйшей очистки она растворена въ водѣ, обезцвѣчена животнымъ углемъ и повторно кристаллизовалась изъ воднаго спирта. Этимъ путемъ удалось получить 3,5 гр. кислоты. Для анализа она промыта спиртомъ и эфиромъ и высушена на воздухѣ.

0,5286 гр. потеряли 0,0328 гр. (при 108°).

0,1711 гр.: 0,3153 гр. CO_2 и 0,1429 гр. H_2O.

Для $C_{11}H_{22}N_2O_4 + H_2O$. Вычислено: %C = 49,95; %H = 9,17; %Ag = 6,82.
Найдено: „ = 50,26; „ = 9,36; „ = 6,21.

Кислота не плавится даже при 300°. Она чрезвычайно легко растворяется въ водѣ и не растворяется въ спиртѣ.

Хлоргидратъ кислоты полученъ изъ описываемаго дальше эфира путемъ омыленія его слабой соляной кислотой, выпариванія и сушенія надъ сѣрной кислотой. Онъ крайне легко растворимъ въ водѣ, при нагрѣваніи въ запаянномъ капиллярѣ желтѣетъ и постепенно разлагается (рѣзкой точки нѣтъ).

0,1226 гр.: 7,72 куб. сант. $\frac{1}{10}$ норм. $AgNO_3$.

Для $C_{11}H_{22}N_2O_4.2HCl$. Вычислено: %Cl = 22,21.
Найдено: „ = 22,32.

Мѣдная соль получена кипяченіемъ воднаго раствора кислоты съ малахитомъ. При очень сильномъ сгущеніи получился осадокъ, который отсосанъ, промытъ спиртомъ и эфиромъ. Лежавшая нѣкоторое время на воздухѣ соль анализирована.

0,6329 гр. потеряли 0,0487 гр. при 95°; 0,1334 гр. дали при электролизѣ 0,0249 гр. Cu.

Для $C_{11}H_{20}N_2O_4Cu + 1^1/_2H_2O$. Вычислено: %Cu = 18,98; %H_2O = 8,07.
Найдено: „ = 18,66; „ = 7,70.

Вѣроятно анализированная соль уже успѣла потерять часть

кристаллизаціонной воды и содержала первоначально 2 молекулы воды (10,48%). До сушенія соль была голубой (цвѣтъ фіалки), послѣ сушенія стала сиренево-розовой, но на воздухѣ быстро становится опять голубой. Она нерастворима въ водѣ, въ спиртѣ, но легко растворяется въ расплавленномъ фенолѣ сообщая ему темно-синій цвѣтъ съ фіолетовымъ оттѣнкомъ.

Молекулярный вѣсъ безводной соли былъ опредѣленъ кріоскопически для раствора въ фенолѣ: $p = 2{,}15\%$; $\Delta = 0°{,}482\%$;

Молек. вѣсъ для $C_{11}H_{20}N_2O_4Cu$. Вычислено = 308.
Найдено = 321.

Такимъ образомъ, соль мономолекулярна и содержитъ 14-членное кольцо.

Метиловый эфиръ

$$CH_3CH(CO_2CH_3) . NH(CH_2)_5NH . C(CO_2CH_3)CH_3.$$

Для его приготовленія 2,8 гр. безводной анализированной кислоты облиты 100 куб. сант. карбинола и насыщалась при кипяченіи въ продолженіе 2 часовъ сухимъ хлористымъ водородомъ: раствореніе произошло быстро. Дальнѣйшая переработка совершалась обычнымъ путемъ по Э. Фишеру, полученный эфиръ дважды перегнанъ въ вакуумѣ. Т. кип. 193° при 14 мм.

0,1184 гр.: 0,2463 гр. CO_2 и 0,1022 гр. H_2O.

Для $C_{13}H_{26}N_2O_4$(274,3). Вычислено: %C = 56,88; %H = 9,57.
Найдено: „ = 56,73; „ = 9,67.

Эфиръ безцвѣтенъ, трудно растворимъ въ водѣ, легко въ эфирѣ, обладаетъ еле уловимымъ основнымъ запахомъ. Рефракція его слегка понижена:

$$d\frac{20}{4} = 1{,}0216; \quad n_D^{20} = 1{,}4533.$$

Молек. рефракція выч. — 73,07; найд. — 72,60.

Хлоргидратъ этого эфира полученъ осажденіемъ токомъ сухого хлористаго водорода его раствора въ этиловомъ эфирѣ. Безцвѣтный порошокъ хлоргидрата сушился, по ошибкѣ, очень долго надъ натронной известью.

0,1815 гр.: 10,0 куб. сант. $\frac{1}{10}$ норм. $AgNO_3$.

Для $C_{13}H_{26}N_2O_4.2HCl$. Вычислено: %Cl = 20,42.
Найдено: „ = 19,53.

Соль легко растворима въ водѣ, древесномъ или винномъ спиртѣ; при нагрѣваніи въ запаянномъ капиллярѣ желтѣетъ и вполнѣ разлагается при 173° (быстрое нагрѣваніе).

VI. Пентаметилен-бис-[α-иминоизомасляная] кислота.

Нитрилъ $(CH_3)_2C(CN).NH(CH_2)_5NH.C(CN)(CH_3)_2$.

7,5 гр. ціанистаго калія и 9,0 гр. солянокислаго пентаметилендіамина облиты 2,5 куб. сант. воды, 7,2 гр. чистѣйшаго (!), ацетона, сильно взболтано и прилито 100 куб. сант. эфира, при чемъ сосудъ все время сильно охлаждался. Черезъ 48 часовъ эфиръ слитъ, оставшіяся соли растворены въ водѣ, извлечены эфиромъ, и всѣ эфирныя вытяжки вмѣстѣ высушены сѣрно-натріевой солью. При испареніи профильтрованнаго раствора въ эксикаторѣ надъ сѣрной кислотой, получается нитрилъ, сразу совершенно чистый.

0,2489 гр.: 0,6007 гр. CO_2 и 0,2278 гр. H_2O.

Для $C_{13}H_{24}N_4$(236,2). Вычислено: $^0/_0C = 66,05$; $^0/_0H = 10,24$.
Найдено: „ $= 65,82$; „ $= 10,26$.

Нитрилъ представляетъ безцвѣтные кристаллы, крайне легко растворимъ въ эфирѣ, легко въ спиртѣ, очень трудно въ водѣ и плавится при 46° — 47°.

Хлоргидратъ нитрила. Для полученія кислоты удобнѣе въ полученный и высушенный, какъ указано выше, эфирный растворъ нитрила пропускать сухой хлористый водородъ, при чемъ получается хлористоводородная соль нитрила. Для анализа соль была промыта эфиромъ и высушена надъ сѣрной кислотой. Выходъ 12 гр. (теорія: 15,4 гр.).

0,2220 гр.: 0,2118 гр. AgCl.

Для $C_{13}H_{24}N_4.2HCl$. Вычислено: $^0/_0Cl = 22,92$.
Найдено: „ $= 23,59$.

Соль безцвѣтна, очень легко растворима въ водѣ.

Кислота $(CH_3)_2C(CO_2H).NH(CH_2)_5NH.C(CO_2H)(CH_3)_2$.

Для приготовленія кислоты полученный хлоргидратъ нитрила облитъ 50 куб. сант. дымящей соляно йкислоты: раствореніе происходитъ очень быстро. Черезъ 24 ч. прозрачный безцвѣтный растворъ разбавленъ однимъ объемомъ воды, кипятился и выпаренъ на банѣ до-суха, остатокъ обработанъ въ водномъ растворѣ послѣдовательно окисью серебра и сѣроводородомъ. Полученная т. обр. свободная кислота очищалась многократной кристаллизаціей изъ воды, что, однако, сопряжено, въ виду ея очень значительной растворимости, съ большими потерями. Для анализа кислота промыта спиртомъ и эфиромъ и высушена на воздухѣ.

0,2352 гр.: 0,4576 гр. CO_2 и 0,2058 гр. H_2O.

0,5114 гр. потеряли 0,0330 гр. при 105°.

Для $C_{13}H_{26}N_2O_4 + H_2O$(292,3). Вычисл.: $^0/_0C = 53,36$; $^0/_0H = 9,68$; $^0/_0H_2O = 6,16$.
Найдено: „ $= 53,06$; „ $= 9,80$; „ $= 6,45$.

Безводная кислота не плавится и остается безцвѣтной даже при 360° (кипящій антраценъ).

Хлористоводородная соль кислоты получена сгущеніемъ раствора послѣдней въ соляной кислотѣ на банѣ съ послѣдующимъ сушеніемъ въ эксикаторѣ надъ сѣрной кислотой. Вполнѣ затвердѣвшая масса истерта въ порошокъ и анализирована.

0,1417 гр.: 8,27 куб. сант. $\frac{1}{10}$ норм. $AgNO_3$.

Для $C_{13}H_{26}N_2O_4.2HCl$. Вычислено: $^0/_0Cl = 20,42$.
Найдено: „ $= 20,69$.

Соль эта крайне легко растворима въ водѣ, при нагрѣваніи въ запаянномъ капиллярѣ видимо разлагается, выдѣляя газъ (ClH), начиная примѣрно съ 150°, но не расплавляется даже выше 200°.

Метиловый эфиръ

$$(CH_3)_2C(CO_2CH_3) . NH(CH_2)_5NH . C(CO_2CH_3)(CH_3)_2.$$

Приготовленъ обычнымъ путемъ по Э. Фишеру изъ 5,0 гр. кислоты и 250 куб. сант. карбинола. Для очищенія онъ перегнанъ 5 разъ въ вакуумѣ.

Т. кип. 193° при 14 мм.

0,1027 гр.: 0,2247 гр. CO_2 и 0,0925 гр. H_2O.

Для $C_{15}H_{30}N_2O_4$(302,3). Вычислено: $^0/_0C = 59,54$; $^0/_0H = 10,02$.
Найдено: „ $= 59,67$; „ $= 10,10$.

Эфиръ представляетъ легко подвижную, безцвѣтную, прозрачную жидкость, безъ характернаго запаха, легко растворяется въ водѣ, спиртѣ, эфирѣ, обладаетъ рѣзкой основной реакціей.

Неожиданной была для меня замѣтная оптическая депрессія, почему опредѣленіе удѣльнаго вѣса и показателя преломленія было повторено нѣсколько разъ (съ однимъ и тѣмъ же результатомъ).

$$d\frac{20}{4} = 1,0035; \quad n^{20}_{D} = 1,4538.$$

Молек. рефр. Вычисл. = 82,28.
Найд. = 81,55.

Хлористоводородная соль этого эфира быстро расплывается на воздухѣ.

Мѣдная соль пентаметилен-бисъ-[α-иминоизомасляной] кислоты заслуживаетъ особаго вниманія, такъ какъ, быть можетъ, существуетъ въ двухъ различныхъ модификаціяхъ.

При нагрѣванiи воднаго раствора кислоты съ малахитомъ, взятымъ въ большомъ избыткѣ, тотчасъ получился темносинiй растворъ, при сильномъ сгущенiи котораго выкристаллизовывалось вещество, оказавшееся послѣ промыванiя спиртомъ и эфиромъ блѣдно-розовымъ, почти безцвѣтнымъ. Оно легко растворялось въ водѣ, содержало лишь ничтожное количество мѣди (1,7%) и было, очевидно, кислотой, загрязненной примѣсью мѣдной соли. Маточный растворъ далъ при дальнѣйшемъ сгущенiи еще одну фракцiю такого же розоваго тѣла, а затѣмъ застылъ въ синюю массу, съ содержанiемъ мѣди въ 13,5%.

Полагая, что часть кислоты не успѣла превратиться въ мѣдную соль, я растворилъ всѣ полученныя фракцiи вмѣстѣ въ водѣ и продолжительно кипятилъ съ избыткомъ малахита, но ни этимъ способомъ, ни повторнымъ очень продолжительнымъ кипяченiемъ съ малахитомъ и воднымъ спиртомъ (80%) не удалось достичь полнаго превращенiя кислоты въ мѣдную соль: при сгущенiи раствора постоянно выкристаллизовывалось только описанное блѣдно-розовое тѣло, съ ничтожнымъ % мѣди. Послѣ очень многихъ неудачныхъ опытовъ, всѣ фракцiи соединены опять вмѣстѣ, еще разъ продолжительно кипятились въ водно-спиртовомъ растворѣ съ малахитомъ, полученный растворъ очень сильно сгущенъ на банѣ, выкристаллизовавшееся розовое тѣло отсосано, фильтратъ разбавленъ 4 объемами абсолютнаго спирта и, послѣ фильтрованiя, поставленъ надъ сѣрной кислотой. Не выдѣляя больше розоваго вещества, онъ застылъ весь въ темносинюю массу. Анализъ послѣдней далъ такiе результаты:

0,5024 гр.: потеряли 0,0291 гр. при 115°, т. е. потеряли 5,79%.
0,1460 гр.: 0,2432 гр. CO_2 и 0,1068 гр. H_2O.
0.1226 гр.: 0,0217 гр. CuO.

Для $C_{13}H_{26}N_2O_4 + 3C_{13}H_{24}N_2O_4Cu$. Выч. %C = 48,68; %H = 7,56; %Cu = 14,88.
При перечисл. на безводное вещ. Найд. „ = 48,24: „ = 8,01; „ = 15,01.

Та же самая комбинацiя соли и кислоты (кислая соль?) получалась и при попыткахъ получить мѣдную соль иными путями.

Такъ, напр., въ одномъ изъ опытовъ къ водному раствору кислоты (3,8281 гр.) прилито въ амміачномъ растворѣ эквивалентное количество гидрата окиси мѣди, приготовленнаго изъ титрованныхъ растворовъ мѣднаго купороса и барита. Послѣ удаленiя амміака сильнымъ сгущенiемъ на банѣ оставшiйся растворъ профильтрованъ и сгущенъ далѣе: картина получилась та же, что и въ вышеописанномъ первомъ опытѣ: т. е. выдѣля-

лись (на ряду съ невѣсомымъ количествомъ иголочекъ описываемой далѣе фіолетовой соли $C_{13}H_{24}N_2O_4Cu$) лишь все новыя и новыя фракціи розоваго тѣла (всего собрано его около 1,1 гр.), а послѣдній маточный растворъ, застывъ въ эксикаторѣ, далъ темно-синюю соль, при растираніи обратившуюся въ голубой порошокъ. Для анализа послѣдній былъ высушенъ въ водяномъ шкафу.

0,1926 гр.: 0,0282 гр. Cu (электролизомъ).

Для $C_{13}H_{26}N_2O_4 + 3C_{13}H_{24}N_2O_4Cu$. Вычислено: %Cu = 14,88.
Найдено: „ = 14,63.

Особенно убѣдителенъ слѣдующій (третій) опытъ: 1,6553 гр. чистой, высушенной при 100° кислоты растворены въ возможно маломъ объемѣ воды, прилито эквивалентное количество титрованнаго $\frac{2}{10}$ норм. раствора барита и эквивалентный объемъ (60,34 куб. сант.) титрованнаго раствора мѣднаго купороса $\frac{1}{10}$ мол. въ литрѣ), слегка нагрѣто на банѣ и количественно отфильтрованъ осадокъ сѣрнокислаго барія (фильтратъ *a*). Такъ какъ осадокъ явно содержалъ гидратъ окиси мѣди, то для опредѣленія количества послѣдней, онъ тщательно былъ промытъ водою, а потомъ обработанъ слабой сѣрной кислотою, а въ профильтрованномъ растворѣ мѣдь опредѣлена электролитически. Получено 0,0931 гр. Cu, что соотвѣтствуетъ 14,64 куб. сант. взятаго раствора мѣднаго купороса, а при образованіи соли состава

$$C_{13}H_{26}N_2O_4+3C_{13}H_{24}N_2O_4Cu$$

должно было оставаться 15,08 куб. сант. $CuSO_4$ $\frac{1}{10}$ мол. 1 литр.

При сгущеніи главнаго раствора (т. е. фильтрата *a*) въ этомъ опытѣ, какъ и слѣдовало ожидать, не замѣчалось выдѣленія свободной кислоты (розоваго тѣла), но удалось отфильтровать 0,1 гр. темнофіолетовой соли $C_{13}H_{24}N_2O_4Cu$ (см. дальше), идентифицированной по нерастворимости въ водѣ и др. свойствамъ, и весь растворъ застылъ въ эксикаторѣ надъ сѣрной кислотой въ ту же голубую соль, что и въ прежнихъ опытахъ.

0,2512 гр. соли, высушенной при 105°, дали при электролизѣ 0,0378 гр. Cu.

Для $C_{13}H_{26}N_2O_4 + 3C_{13}H_{24}N_2O_4Cu$. Вычислено: %Cu = 15,01.
Найдено: „ = 15,04.

Описанные опыты заставляли думать, что получить среднюю соль пентаметилен-бис-[α-иминоизомасляной] кислоты представляется невозможнымъ, каковое обстоятельство могло бы быть

объяснено ея непрочностью и вполнѣ согласовалось бы съ господствующими представленіями („принципъ Вернера и Чугаева" см. общую часть). Однако, слѣдующимъ образомъ удалось достичь цѣли.

Къ раствору 1,8602 гр. анализированной соли $C_{13}H_{26}N_2O_4 + 3C_{13}H_{24}N_2O_4Cu$ въ возможно маломъ объемѣ воды прилито въ амміачномъ растворѣ недостающее для образованія средней соли количество гидрата окиси мѣди, приготовленнаго изъ отмѣренныхъ объемовъ титрованныхъ растворовъ мѣднаго купороса и барита. При сгущеніи полученнаго раствора, по мѣрѣ улетучиванія амміака, началась кристаллизація темно-фіолетовыхъ, блестящихъ иголочекъ, нерастворимыхъ въ водѣ и спиртѣ. Онѣ были отсосаны, промыты спиртомъ и эфиромъ и анализированы. Сушеніе при 95° показало, что соль не содержитъ воды (потеря 0,3%). Эта соль можетъ быть перекристаллизована изъ воднаго амміака (препаратъ III).

I. 0,2269 гр.: 0,0440 гр. Cu (электр.).
II. 0,2119 гр.: 0,0395 гр. Cu.
III. 0,1090 гр: 0,0204 гр. Cu.

Для $C_{13}H_{24}N_2O_4Cu$. Вычислено: %Cu = 18,93.

	I	II	III
Найдено: „ =	19,39;	18,64;	18,71.

Соль совершенно, или почти совершенно, нерастворима въ водѣ и не измѣняется при кипяченіи съ нею, нерастворима и въ другихъ обычныхъ растворителяхъ, но легко растворяется въ фенолѣ, давая растворъ при низкой температурѣ вишневый, при высокой—темносиній или сине-фіолетовый. Для кріоскопическаго опредѣленія (въ фенолѣ) молекулярнаго вѣса взяты препараты II и III.

Препаратъ	p	Δ	Найд. мол. вѣсъ.	Выч. мол. вѣсъ для $C_{13}H_{24}N_2O_4Cu$:
II	2,03%	0°,380	384	336
„	2,55%	0°,500	367	„
III	0,79%	0°,148	384	„

Изъ этихъ опредѣленій вытекаетъ, что соль имѣетъ простой молекулярный вѣсъ, и, слѣдовательно, заключаетъ 14-членное кольцо.

Теперь возникаетъ вопросъ о природѣ легко растворимой соли; проще всего было предположить въ ней легко растворимую соль $C_{13}H_{26}N_2O_4 + 3CuC_{13}H_{24}N_2O_4$ по типу извѣстной соли гликоколя $C_2H_5NO_2 + 3AgC_2H_4NO_2$, [1]) однако, кріоскопическое изслѣдованіе въ водномъ растворѣ показало, что въ разбавленномъ растворѣ этотъ комплексъ во всякомъ случаѣ совершенно распадается на

[1]) См. Beilstein. Handb. d. org. Chem., I Bd., 1184 (3-е изд.).

свои компоненты, а значитъ, мѣдная соль $CuC_{13}H_{24}N_2O_4$ находится въ растворѣ какъ таковая.

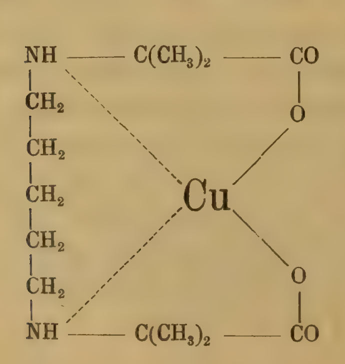
$p = 2{,}64\%$ $\Delta = 0°{,}162$ мол. вѣсъ найденъ $= 308$
„ $= 3{,}43\%$ „ $= 0°{,}197$ „ „ „ $= 332$

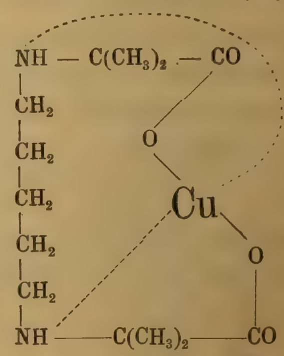
Мол. вѣсъ выч. для

$$\frac{C_{13}H_{26}N_2O_4 + 3Cu.C_{13}H_{24}N_2O_4}{4} = 320.$$

Такимъ образомъ, какъ бы ни смотрѣть на твердую соль, т. е. видѣть ли въ ней химическое соединеніе или случайную смѣсь въ приблизительно стехіометрическихъ отношеніяхъ, это не рѣшаетъ вопроса о причинѣ ея растворимости. Прямымъ отвѣтомъ я убѣдился въ томъ, что водный растворъ пентаметилен-бис-[α-иминоизомасляной] кислоты не растворяетъ фіолетовой соли $CuC_{13}H_{24}N_2O_4$, а также и въ томъ, что изъ амміачнаго раствора смѣси одной молекулы кислоты и трехъ молекулъ фіолетовой соли получается, при испареніи амміака обратно неизмѣненная фіолетовая соль (взято 0,56 гр., получено обратно 0,44 гр. чистой, анализированной соли). Всѣ эти наблюденія наводятъ на мысль о различіи растворимой (синей) и нерастворимой (фіолетовой) модификаціи мѣдной соли описываемой кислоты, за то же говорятъ и описанные выше опыты полученія мѣдной соли, при которыхъ выпадали лишь ничтожныя (0,1 гр. и меньше) количества фіолетовой соли, остальная же соль оставалась въ растворѣ и не выпадала даже при сгущеніи послѣдняго.

Если считать установленнымъ существованіе двухъ модификацій мѣдной соли пентаметилен-бис-[α-иминоизомасляной] кислоты, то, принимая во вниманіе простой молекулярный вѣсъ обѣихъ, для объясненія ихъ различія остается лишь прибѣгнуть къ стереоизомеріи, аналогичной изомеріи платозаминныхъ и плато-семи-діаминныхъ соединеній, (а также до нѣкоторой степени двухъ формъ кобальтовыхъ солей глицина), т. е. къ формуламъ:





При этомъ считаю необходимымъ совершенно отчетливо подчеркнуть, что приведенныя формулы я отнюдь не разсматриваю, какъ безспорныя, такъ какъ самое существованіе изомеріи нельзя признать доказаннымъ до тѣхъ поръ, пока не удастся выдѣлить и растворимую модификацію соли въ свободномъ отъ кислоты индивидуальномъ состояніи.

Изъ Петроградскаго Политехническаго Института.

О мнимой неустойчивости высоко-молекурныхъ иминокислотъ.

Н. А. Шлезингера.

Въ своей книгѣ „Изслѣдованіе въ области амино,- имино,- и нитрилокислотъ“ (Москва 1910 г.) Г. Л. Стадниковъ, на основаніи неудавшихся ему опытовъ [1]) синтеза пропіоиминоциклогептанкарбоновой и симметричной [2]) дифенилиминодиуксусной кислоты, приходитъ къ заключенію о неустойчивости названныхъ кислотъ и думаетъ [3]), что „устойчивость *иминокислотъ* [4]) и ихъ производныхъ падаетъ по мѣрѣ возрастанія молекулярной массы иминокислотъ“. Онъ считаетъ далѣе [5]), что въ его второмъ опытѣ омыленія эфиронитрила пропіоиминоциклогептанкарбоновой кислоты „было доказано распаденіе *иминокислоты* при гидролизѣ на аминокислоты и оксикислоты“ и иллюстрируетъ [6]) этотъ распадъ формулами. Причину же предполагаемой имъ неустойчивости названныхъ кислотъ г. Стадниковъ усматриваетъ во вліяніи находящихся въ ихъ молекулахъ „тяжелыхъ“ радикаловъ, каковымъ онъ и въ позднѣйшихъ своихъ работахъ придаетъ особое значеніе.

Совершенно не касаясь лежащаго внѣ области моего изслѣдованія вопроса о томъ, насколько вообще обосновано воззрѣніе Г. Л. Стадникова на роль „тяжелыхъ радикаловъ“, я хочу въ настоящей статьѣ только показать, что утверждаемое Г. Л. Стадниковымъ рѣзкое паденіе устойчивости имино-

[1]) Г. Л. Стадниковъ. Loc. cit., стр. 70 и слѣд.

[2]) Тамъ же, стр. 93.

[3]) Тамъ же „общіе выводы“, § 6, стр. 168.

[4]) Курсивъ вездѣ мой (Н. Ш.).

[5]) Тамъ же, стр. 76.

[6]) Тамъ же, стр. 77.

кислотъ при замѣнѣ въ нихъ легкихъ радикаловъ тяжелыми на самомъ дѣлѣ вовсе не имѣетъ мѣста, такъ какъ симметричная дифенилиминодиуксусная кислота, синтезъ которой не удался Стадникову, въ дѣйствительности, какъ я нашелъ, не только легко можетъ быть получена, но и оказывается вполнѣ устойчивой при дѣйствіи кипящихъ крѣпкихъ растворовъ кислотъ (см. опытную часть), неудачный же исходъ опытовъ г. Стадникова объясняется вовсе не „тяжестью радикаловъ", а единственно лишь выборомъ неподходящихъ условій для омыленія соотвѣтствующихъ нитриловъ.

Наблюдавшійся Г. Л. Стадниковымъ въ условіяхъ его опыта распадъ эфиронитрила можно выразить уравненіемъ:

$$C_6H_5CH(CN){-}NH{-}CH(CO_2C_2H_5)C_6H_5 + 2H_2O =$$
$$= C_2H_5OH + C_6H_5CHO + HCN + C_6H_5CH(NH_2)CO_2H.$$

Уравненіе это вполнѣ выражаетъ собою наблюденные [1]) факты, ибо были выдѣлены [1]) и идентифицированы: фениламиноуксусная кислота ($^8/_9$ теор. количества), бензалдегидъ и синильная кислота. Совершенно подобный же распадъ, вмѣсто ожидаемаго омыленія въ кислоту, наблюдался мною [2]) для нитриловъ этиленбис-иминокислотъ. Слѣдующія простыя соображенія позволили мнѣ, однако, измѣнить теченіе реакціи въ желательную сторону.

Въ молекулахъ нитриловъ имино- (а также амино,- нитрило- и бисимино-) кислотъ есть двѣ группировки атомовъ, могущихъ подвергаться измѣненію при процессѣ омыленія: имино-группа и нитрильная группа. Очень вѣроятно, что при первомъ направленіи распада, т. е. при распадѣ по схемѣ (I):

$$RR'-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle NHR''}{C}}-CN + H_2O = RR'CO + HCN + NH_2R''$$

образуется сперва, какъ то принимаетъ вездѣ и Г. Л. Стадниковъ, аммоніевое соединеніе (А), т. е.

$$RR'-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle NH_2R''.OH}{C}}-CN\quad ,$$

[1]) Г. Л. Стадниковъ. Loc. cit., стр. 93.
[2]) Н. А. Шлезингеръ. Ж. Р. Х. О., **46**, 1580.

распадающееся далѣе по схемѣ (I). Но въ кисломъ растворѣ должны, очевидно, находиться на ряду съ молекулами гидрата (А) и молекулы соли (В):

$$\begin{array}{c} RR' - CH - CN \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad NH_2R''X \end{array}$$

Увеличивая концентрацію кислоты HX, можно понизить концентрацію гидрата (А) въ пользу соли (В) до такой степени, чтобы распадъ по схемѣ (I) сдѣлался практически невозможнымъ, и омыленіе нитрила пошло совсѣмъ гладко по схемѣ (II):

$$\begin{array}{c} RR' - CH - CN \\ \quad | \\ \quad NHR'' \end{array} + 2H_2O = NH_3 + \begin{array}{c} RR' - CH - CO_2H \\ \quad | \\ \quad NHR''. \end{array}$$

Опытъ подтвердилъ приведенные выводы, такъ какъ, при замѣнѣ дымящей соляной кислоты крѣпкою сѣрною, мнѣ удалось [2]) получить не только этилен-бис-иминокислоты, но и симметричную дифенилиминодиуксусную кислоту $\left[\begin{array}{c} \quad CO_2H \\ \quad | \\ C_6H_5CH- \end{array}\right]_2 NH$, которую не удалось получить Г. Л. Стадникову. За неимѣніемъ подходящихъ матеріаловъ и времени я не занялся синтезомъ пропіоиминоциклогептанкарбоновой кислоты, въ устойчивости которой, вопреки мнѣнію Г. Л. Стадникова, сомнѣваться теперь трудно.

Развитыя выше теоретическія соображенія вполнѣ просто объясняютъ, безъ всякихъ добавочныхъ гипотезъ о значеніи „тяжелыхъ радикаловъ“ и вліяніи молекулярнаго вѣса, тотъ подмѣченный Г. Л. Стадниковымъ фактъ, что различные иминонитрилы [а также, конечно, амино,- нитрило,- и бис-имино-нитрилы] неодинаково легко подвергаются распаду по схемѣ (I), а потому даютъ, въ однихъ и тѣхъ же условіяхъ, неодинаковые выходы кислотъ. Очевидно, при омыленіи названныхъ нитриловъ, реакція всегда направляется, вообще говоря, по обоимъ возможнымъ направленіямъ (схемы I и II). Но конечный результатъ зависитъ отчасти отъ относительныхъ скоростей двухъ конкуррирующихъ реакцій, отчасти же отъ наличной относительной концентраціи гидрата (А) и соли (В), въ свою очередь зависящей отъ константы равновѣсія реакціи: $A + HX = B + H_2O$, т. е., другими словами, отъ степени развитія основныхъ свойствъ иминогруппы нитрила. На основность же иминогруппы вліяетъ, понятно, больше всего число и расположеніе электро-отрицательныхъ группъ въ

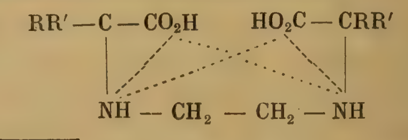
данной молекулѣ. Этимъ понижающимъ основность иминогруппы вліяніемъ двухъ фенильныхъ остатковъ, и вовсе не ихъ тяжестью, объясняется, конечно, и мнимая неустойчивость (въ недостаточно кислой средѣ) эфиронитрила симм. дифенил-иминодиуксусной кислоты. Фактъ же чрезвычайнаго ослабленія основныхъ свойствъ иминогруппы въ названномъ соединеніи вытекаетъ не только изъ соображеній общаго характера, но и слѣдуетъ съ очевидностью изъ описанія этого соединенія, даннаго у г. Стадникова, а также изъ сообщаемыхъ мною ниже измѣреній надъ соотвѣтствующей иминокислотой.

Приведенное объясненіе примѣнимо и къ случаю бис-иминокислотъ. Какъ я указывалъ [1]) раньше, нитрилы этилен-бис-[α-иминокислотъ], подобно эфиронитрилу симметричной дифенил-иминодиуксусной кислоты, не могутъ быть (за однимъ исключеніемъ) омылены дымящей соляной кислотой, подвергаясь, вмѣсто омыленія, гидролизу по уравненію:

$$RR'C(CN)-NHCH_2CH_2NH-C(CN)RR' + 2H_2O =$$
$$= 2CNH + 2RR'CO + NH_2CH_2CH_2NH_2.$$

Крѣпкой сѣрной кислотой они омыляются легко. Напротивъ того, нитрилы три- [2]), пента- [2]) и гептаметилен- [3]) бис-иминокислотъ гладко омыляются дымящей соляной кислотой. Ясно, что и здѣсь все зависитъ отъ степени основности иминогруппы, которая только въ этилен-бис-иминонитрилахъ оказывается подъ вліяніемъ достаточно близко расположенной второй нитрильной-группы, въ нитрилахъ же три,- пента,- и гептаметилен-бис-иминокислотъ вліяніе второй (удаленной) нитрильной группы, очевидно, болѣе не сказывается.

Я склоненъ думать [хотя и не могу еще пока, за недостаткомъ опытныхъ данныхъ, на этомъ настаивать], что и поразительная нерастворимость этилен-бис-иминокислотъ объясняется аналогичнымъ образомъ, а именно тѣмъ, что истинная формула этилен-бис-иминокислотъ есть слѣдующая:



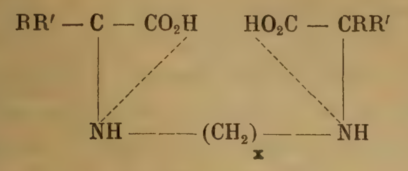
---

[1]) Н. А. Шлезингеръ. Ж. Р. Х. О., **46**, 1580.

[2]) См. пред. статью.

[3]) Еще не опубликов. набл.

между тѣмъ какъ три,- пента,- и гепта-метилен-бис-иминокислоты имѣютъ строеніе, вполнѣ аналогичное строенію обыкновенныхъ аминокислотъ, т. е.



Часть экспериментальная.

Симметричная дифенилиминодиуксусная кислота готовилась мною омыленіемъ полученнаго согласно указаніямъ [1]) Г. Л. Стадникова ея эфиро-нитрила $C_6H_5CH(CN).NH.CH(C_6H_5)CO_2O_2H_5$. Для этой цѣли 14,5 гр. хлористоводородной соли послѣдняго внесены безъ охлажденія, но по частямъ и при сильномъ встряхиваніи въ 25 гр. чистой крѣпкой сѣрной кислоты (уд. вѣсъ 1,84): вскорѣ все растворилось. Тогда прибавлено изъ бюретки по каплямъ, при охлажденіи и энергичномъ взбалтываніи, 15 куб. сант. дымящей соляной кислоты. Прозрачный растворъ оставленъ стоять, и на вторыя сутки въ немъ появилось много кристаллическихъ иглъ. Теперь прибавлено было 25 куб. сант. воды и вся смѣсь кипятилась въ теченіе 40 минутъ на сѣткѣ съ обратнымъ холодильникомъ. Съ первыхъ же минутъ нагрѣванія получился прозрачный растворъ. Онъ влитъ въ горячій растворъ 60 гр. кристаллическаго хлористаго барія въ литрѣ воды, осадокъ сѣрнокислаго барія отсосанъ и промытъ слабой соляной кислотой, а фильтратъ и промывныя жидкости соединены и выпарены до сиропообразной консистенціи. Такъ какъ для удаленія образовавшагося при омыленіи хлористаго аммонія въ этомъ случаѣ, изъ-за вѣроятной нерастворимости имино-кислоты, неудобно было бы примѣнить окиси серебра или свинца, то остатокъ растворенъ въ водѣ, присыпано 50 гр. барита, и растворъ повторно выпаривался на водяной банѣ до полнаго удаленія амміака (проба въ парахъ лакмусовой бумажкой). Затѣмъ все вновь растворено въ водѣ, весь барій количественно осажденъ вычисленнымъ, на основаніи анализа небольшой пробы, объемомъ титрованной сѣрной кислоты, профильтровано и сгущено на банѣ до кристаллизаціи:

---

[1]) Г. Л. Стадниковъ. „Изслѣдованіе въ области амино, имино- и нитрило-кислотъ“. (Москва 1910 г.), стр. 91.

отсосанные кристаллы были свободны отъ сѣрной кислоты и барія, но содержали еще немного соляной кислоты. Совершенно сухіе они вѣсили 9,5 гр.

Для дальнѣйшаго очищенія эти 9,5 гр. растворены въ $1^1/_2$ литр. кипящей воды. Изъ профильтрованнаго раствора при сгущеніи на банѣ выкристаллизовывалась свободная дифенилиминодиуксусная кислота частью въ красивыхъ шаровидныхъ скопленіяхъ тонкихъ иглъ, частью же въ маленькихъ непрозрачныхъ бородавкахъ. Для анализа она еще разъ перекристаллизована — изъ 200 куб. сант. кипящаго спирта, промыта спиртомъ и эфиромъ и высушена при 120°.

0,2223 гр.: 0,5511 гр. CO_2 и 0,1083 гр. H_2O.

Для $C_{16}H_{25}NO_4$(285,1). Вычислено: $^0/_0$C = 67,34; $^0/_0$H = 5,31.
Найдено: „ = 67,61; „ = 5,46.

Съ одной молекулой кристаллизаціонной воды кислота получилась при разложеніи ея хлоргидрата, т. е. раствора кислоты въ соляной кислотѣ, путемъ многократнаго выпариванія съ водою. Передъ анализомъ вещество пролежало около 48 часовъ надъ сѣрной кислотой:

0,5706 гр. потеряли 0,0372 гр. при 125°.
0,1545 гр.: 0,3579 гр. CO_2 и 0,0791 гр. H_2O.
0,3280 гр.: 13,6 куб. сант. азота (18°,0 и 769 мм.).

Для $C_{16}H_{15}NO_4 + H_2O$.
Вычислено: $^0/_0$C = 63,74; $^0/_0$H = 5,70; $^0/_0$N = 4,65; $^0/_0H_2O$ = 5,98.
Найдено: „ = 63,07; „ = 5,74; „ = 4,85; „ = 6,52.

Кислота трудно растворима въ водѣ, много легче въ спиртѣ, нерастворима въ эфирѣ, легко растворяется въ избыткѣ кислотъ или щелочей. При нагрѣваніи въ запаянномъ капиллярѣ разлагается вблизи 199° (очень не рѣзко).

Хлоргидратъ кислоты полученъ кристаллизаціей ея изъ 10$^0/_0$-ой соляной кислоты. Анализированъ воздушно-сухой:

0,3268 гр.: 9,90 куб. сант. $\frac{1}{10}$ норм. $AgNO_3$.

Для $C_{16}H_{15}NO_4.2ClH$. Вычислено: $^0/_0$Cl = 11,02.
Найдено: „ = 10,73.

Для установленія основности дифенилиминодиуксусной кислоты она титровалась, въ водномъ растворѣ ѣдкимъ кали по фенолфталеину и по метилоранжу, въ обоихъ случаяхъ до вполнѣ ясной щелочной реакціи.

№	Индикаторъ.	Навѣска кислоты.	Пошло куб. сант. $\frac{1}{10}$ норм. КОН.
1	Фенолфталеинъ . .	0,1200 гр.	7,96 куб. сант.
2	Онъ же	0,1344 „	8,61 „ „
3	Метилоранжъ . . .	0,1541 „	5,18 „ „

№	Вычисл. для кислоты.		Найдено экв.	Вычисл. экв.
1	Двухосновной	8,41	150,7	142,6
2	„	9,42	156,1	
3	Одноосновной	5,40	297,4	285,1

Изъ приведенныхъ чиселъ видно, что, въ отличіе отъ одноосновныхъ по фенолфталеину алифатическихъ иминокислотъ Г. Л. Стадникова [1]), дифенилиминодиуксусная кислота оказывается одноосновной лишь по метилоранжу, а по фенолфталеину она двухосновна. Вліяніе иминогруппы сказывается, такимъ образомъ, только въ нѣкоторой степени гидролиза образующейся щелочной соли, что выразилось при титрованіи незначительнымъ (въ среднемъ на 6%) повышеніемъ найденнаго эквивалента кислоты по сравненію съ вычисленнымъ, а внѣшне узнается по неполной растворимости кислоты при отсутствіи замѣтнаго избытка щелочи. На значеніе этого вліянія фенильныхъ группъ на развитіе основныхъ свойствъ иминогруппы уже было указано въ общей части статьи.

Мѣдная соль приготовлена кипяченіемъ воднаго раствора кислоты съ малахитомъ. Она зеленаго цвѣта, крайне трудно растворяется даже въ кипящей водѣ.

0,1513 гр.: 0,0271 гр. Cu (электролизомъ).

Для $C_{16}H_{13}NO_4Cu$. Вычислено: %Cu = 18,33.
Найдено: „ = 17,91.

Никкелевая соль приготовлена аналогичнымъ путемъ. При сгущеніи воднаго ея раствора выдѣляется крайне трудно растворимая соль. Анализирована воздушно-сухой:

0,2252 гр. соли потеряли 0,0294 гр. при 145° и дали при электролизѣ 0,0331 гр. Ni.

Для $C_{16}H_{13}NO_4Ni + 3H_2O$. Вычислено: %Ni = 14,82; %H_2O = 13,65.
Найдено: „ = 14,70; „ = 13,06.

Водная соль свѣтло-зеленовато-голубоватая, послѣ сушенія становится желтовато-зеленоватой; очень трудно теряетъ послѣднюю часть воды.

---

[1]) Г. Л. Стадниковъ. Loc. cit., стр. 54, 58, 67.

Метиловый эфиръ $C_6H_5CH(CO_2CH_3).NH.CH(CO_2CH_3)C_6H_5$ приготовленъ изъ 5,2 гр. анализированной безводной кислоты и 150 куб. сант. карбинола этерификацiей обычнымъ путемъ по Э. Фишеру. Послѣ отгонки эфира (растворителя) осталось масло, которое поставлено въ темный эксикаторъ надъ сѣрной кислотой. Оно не закристаллизовывалось и очень трудно отдавало, вслѣдствiе своей густоты, растворитель-эфиръ, какъ то видно было изъ производившихся время отъ времени анализовъ. Лишь послѣ свыше 60-дневнаго пребыванiя надъ сѣрной кислотой оно было болѣе или менѣе чистымъ искомымъ эфиромъ, какъ показываетъ слѣдующiй анализъ:

0,1450 гр.: 0,3668 гр. CO_2 и 0,0850 гр. H_2O.

Для $C_{18}H_{19}NO_4$. Вычислено: %C = 68,73; %H = 6,13.
Найдено: „ = 68,99; „ = 6,57.

Препаратъ эфира представлялъ крайне неподвижное вещество густой сиропообразной консистенцiи, нерастворимое въ водѣ, но растворимое въ спиртѣ и эфирѣ, и обладалъ нормальной рефракцiей:

$$d\frac{20}{4} = 1,1550; \quad n^{20}_{D} = 1,5413.$$

Молек. рефр. Вычислено — 85,21.
Найдено — 85,22.

Настоящая работа, подобно предшествующей, выполнена въ лабораторiи профессора Николая Дмитрiевича Зелинскаго, заботливо предоставлявшаго мнѣ все нужное для работы. За это исключительно доброе отношенiе и всегдашнюю готовность помочь своими цѣнными совѣтами мнѣ хочется выразить глубокоуважаемому моему учителю свою самую искреннюю благодарность.

Петроградъ — Сосновка.
3 мая 1915 г.

О внутреннемъ конусѣ раздѣленнаго углеводороднаго пламени.

Н. А. Бубнова.

Введенiе.

Дѣленiе бунзеновскаго пламени [1]) заключается, какъ извѣстно въ томъ, что надставкою широкаго цилиндра на конецъ удлиненной бунзеновской горѣлки внѣшнiй конусъ горящаго пламени отдѣляется и перемѣщается поверхъ отверстiя этого цилиндра, такъ называемаго пламенодѣлителя, тогда какъ внутреннiй конусъ остается горѣть на прежнемъ мѣстѣ (См. фиг. 1). Этимъ устраняется возможность перемѣшиванiя продуктовъ сгоранiя послѣдняго („среднiй“ или „междуконусный“ газъ) съ наружнымъ воздухомъ и облегчается отбиранiе ихъ для анализа. Дѣленiе пламени дало возможность Хаберу и его сотрудникамъ подробно изучить явленiя, относящiяся къ горѣнiю [2]). Главные результаты ихъ работъ могутъ быть вкратцѣ сведены къ слѣдующему: внутреннiй конусъ отличается большой химической активностью, которая проявляется въ томъ, что горючая составная часть поступающей въ пламя смѣси углеводородовъ за время своего пребыванiя во взрывчатой пленкѣ конуса порядка 0,001 сек. нацѣло сгораетъ, потребляя весь кислородъ, продукты же сгоранiя (водяной газъ) успѣваютъ принять состоянiе равновѣсiя

$$CO+H_2O \rightleftarrows CO_2+H_2 \; , \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

отвѣчающее температурѣ пламени. Какъ показали измѣренiя электропроводности [3]), конусъ рѣзко отличается отъ „средняго“ газа большей концентрацiей свободныхъ iоновъ, что можно сопоставить и съ его болѣе интенсивнымъ лучеиспусканiемъ. По предположенiю Хабера [4]) эти iоны и являются катализаторомъ столь замѣтно ускоряющими реакцiю въ пламени. В е р х у ш к а р а з д ѣ л е н н а г о к о н у с а о б л а д а е т ъ, повидимому, н ѣ к о т о р ы м и о т л и ч и т е л ь н ы м и с в о й с т в а м и, являющимися

---

[1]) Haber. Thermodynamik d. technischen Gasreaktionen, 285, Oldenbourg (*1905*).

[2]) Литература подробно указана въ статьѣ Хиллера [Hiller]. Zeit. phys. Chem., **81**, 591 (*1913*).

[3]) Epstein & Crassa. Zeit. phys. Chem., **71**, 28 (*1910*).

[4]) Haber. Zeit. phys. Chem., **68**, 726 (*1910*).

весьма любопытными и причины которыхъ еще совершенно не выяснены. Свойства эти проявляются прежде всего оптически: въ обыкновенномъ углеводородномъ пламени верхушка кажется болѣе зеленой [1]), она же въ пламени $CH_4—NO—O_2$, изученномъ Рейссомъ [2]), значительно ярче боковой поверхности конуса, — настолько, что это невозможно отнести за счетъ одной разницы въ толщинѣ свѣтового слоя. Въ случаѣ бензольнаго пламени при постепенномъ увеличеніи въ начальной смѣси количества бензола здѣсь же ранѣе всего появляется блестящая зона и копоть [3]), при этомъ выдѣляются замѣтные слѣды ацетилена. По наблюденію Хиллера [4]) верхушка выглядитъ темнымъ пятномъ рѣзко отличающимся на фонѣ свѣтлаго круга, если съ помощью зеркала смотрѣть на внутренній конусъ вертикально сверху внизъ. Наконецъ, въ работѣ того же изслѣдователя имѣются указанія, что перечисленнымъ особенностямъ сопутствуютъ извѣстныя химическія отличія. При анализахъ средняго газа, отбиравшагося надъ верхушкой и съ боковой поверхности конуса постояннаго состава, онъ получилъ такое расхожденіе отношеній [5])

$$\frac{CO}{H_2} \quad \frac{H_2O}{CO_2},$$

которое совершенно несовмѣстимо для однороднаго пламени. Изъ уравненія (1) легко усмотрѣть, что при измѣненіи температуры и равновѣсія эти отношенія могутъ совмѣстно либо увеличиваться, либо уменьшаться; у Хиллера же одно оказывается постояннымъ, другое увеличивается. Этотъ результатъ понятенъ только при условіи, если средній газъ, взятый въ разныхъ мѣстахъ у конуса раздѣленнаго пламени, отвѣчаетъ не одинаковому составу начальной смѣси, которая, такимъ образомъ, оказывается какъ бы размѣшанной. Идя далѣе, названный изслѣдователь допускаетъ, что размѣшиваніе происходитъ въ смыслѣ обогащенія верхушки углеводородомъ. Въ сущности это предположеніе не вытекаетъ изъ приводимыхъ имъ данныхъ, а скорѣе подсказывается оптическими особенностями верхушки. Поэтому, прежде чѣмъ обсуждать возможныя химическія и физическія

---

[1]) Hiller., loc. cit., 624.

[2]) A. Reiss & O. Waldbauer. Zeit. phys. Chem., **85**, 71 (*1913*).

[3]) Smithells & Ingle. Journ. Chem. Soc., **61**, 204 (*1912*); Transactions.

[4]) Hiller., loc. cit., стр. 624.

[5]) Hiller., loc. cit., стр. 620—621.

причины, подобнаго размѣшиванія, надлежало прежде всего установить, дѣйствительно ли оно имѣетъ мѣсто въ раздѣленномъ пламени, или это только результатъ какихъ либо совершенно побочныхъ условій. Для выясненія этого вопроса мною были, по предложенію проф. Хабера, предприняты анализы надъ раздѣленными пламенами: бензола, этиловаго эфира и свѣтильнаго газа, результаты которыхъ и составятъ предметъ обсужденія настоящей статьи. При ихъ выполненіи я руководствовался слѣдующимъ соображеніемъ: если избытокъ углеводорода дѣйствительно наблюдается въ верхушкѣ конуса, то это проявится въ анализахъ средняго газа. Въ этомъ случаѣ изъ двухъ пробъ, отобранныхъ одновременно надъ верхушкой и съ боковой поверхности конуса, первая окажется съ большимъ содержаніемъ углерода, опредѣляемымъ по суммѣ наблюденной угольной кислоты и окиси углерода. При этомъ необходимо соблюдать два условія: 1) „верхняя" и „боковая" пробы средняго газа должны относиться къ пламени того же состава, 2) углеродное содержаніе обѣихъ пробъ должны стехіометрически отвѣчать одинаковому объему начальной смѣси. Первое условіе выполняется ipso facto одновременнымъ всасываніемъ, второе достигается разсчетомъ, при которомъ найденное количество углерода относится къ 100 частямъ азота. Такъ какъ послѣдній не претерпѣваетъ при прохожденіи сквозь конусъ замѣтныхъ химическихъ измѣненій [1]), то равные объемы его въ среднемъ газѣ соотвѣтствуютъ равнымъ же объемамъ начальной смѣси.

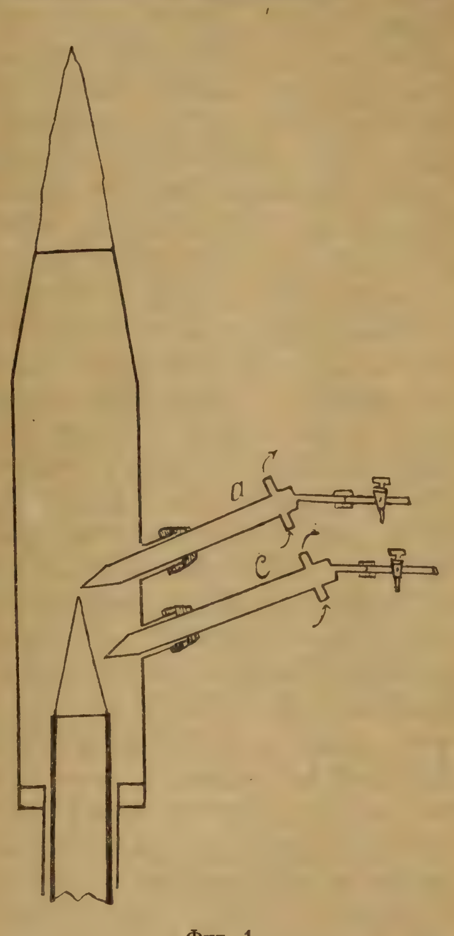
---

[1]) Окисленіе азота за время отъ момента прохожденія газомъ конуса вплоть до попаданія въ капилляръ ничтожно. Положимъ, что температура пламени = 2400 абс. (максимальная температура вычисленная не превосходила въ опытахъ 2155°Ц); тогда количество NO, находящееся согласно Нернсту въ равновѣсіи, будетъ для воздуха 1,5% [Zeit. anorg. Chem., **49**, 227 *(1906)*; время, потребное на образованіе половины этого количества (0,75%), опредѣлится изъ константъ скоростей (Zeit. Elektr., **12**, 527 (*1906*)] приблизительно въ $4 . 10^{-4}$ мин. или 0,02 сек. Время же пребыванія газа въ слоѣ, прилегающемъ къ конусу, 5 мм. толщины, около 0,002 сек., какъ показываетъ вычисленіе съ помощью среднихъ опытныхъ данныхъ скоростей вытеканія начальной смѣси и объема этого слоя. Значитъ, окислиться могло не болѣе 0,07%, а въ случаѣ раздѣленнаго пламени и того менѣе, такъ какъ температура его въ дѣйствительности гораздо ниже, а концентрація кислорода незначительна.

Постановка опытовъ.

Техника работы съ раздѣленнымъ пламенемъ не разъ излагалась въ статьяхъ, посвященныхъ этому вопросу. Въ частности постановка моихъ опытовъ въ общемъ походила на ту, которая была принята и подробно описана Хиллеромъ. По этимъ причинамъ я ограничусь указаніемъ тѣхъ условій, которыя въ моемъ случаѣ имѣли особое значеніе. Сюда нужно отнести: перемѣшиваніе начальной горючей смѣси, постоянство ея состава въ теченіе времени всасыванія, покойное горѣніе, методъ всасыванія и точность выполняемыхъ анализовъ. Предъидущіе изслѣдователи пропускали для полноты перемѣшиванія начальную смѣсь передъ входомъ ея въ пламенодѣлитель черезъ длинную 4—5 метровую латунную трубку. Этимъ цѣль вполнѣ достигалась, въ чемъ меня убѣдили опыты надъ раздѣленнымъ пламенемъ со вставленными на пути газа тампонами изъ мелкой металлической сѣтки. Въ этомъ случаѣ перемѣшиваніе не могло быть не полнымъ, между тѣмъ результаты анализовъ остались тѣми же. Ровное и спокойное горѣніе достигалось тщательной регулировкой струи воздуха, служившаго для сгоранія и кот. получался изъ стальныхъ цилиндровъ подъ давленіемъ 200—150 атм. или непосредственно отъ проводовъ съ сжатымъ воздухомъ. Регулировка походила на Хиллеровскую съ нѣкоторыми измѣненіями. Воздухъ освобождался отъ слѣдовъ влаги и угольной кислоты тѣмъ, что пропускался черезъ длинныя трубки съ соотвѣтственными поглотителями ($CaCl_2$, KHO). Карбураторъ для насыщенія воздуха парами углеводородовъ представлялъ широкую подковообразную трубку діам. въ 3 сант., 20 сант. поперечника по дугѣ и 300 куб. сант. вмѣстимости съ двумя вертикальными отводящими трубками, припаянными къ ея концамъ и третьей, служившей для приливанія углеводорода. Онъ наполнялся до $^3/_4$ бензоломъ или эфиромъ и погружался въ термостатъ, температура котораго поддерживалась въ въ предѣлахъ колебаній 0,03°—0,04° при 32° въ случаѣ бензола и при 10° для эфира, въ послѣднемъ случаѣ регулировка производилась проточной водой. Степень насыщенія мѣнялась по произволу, отвѣтвляя съ помощью точнаго крана (Feinstellhahn) ту или иную часть воздушной струи въ карбураторъ, тогда какъ остальная часть пропускалась прямо, и перемѣшивалась съ первой только за карбураторомъ. Пользуясь такимъ устройствомъ, я могъ работать съ весьма постояннымъ пламенемъ,

чувствительнымъ признакомъ чего являлся цвѣтъ и высота конуса (въ теченіе 20 мин. не подрегулировывая и свыше часа не приливая углеводорода). Для свѣтильнаго газа нужды въ карбураторѣ не было, и смѣсь постояннаго состава получалась, устанавливая консумъ газа и воздуха съ помощью двухъ анемометровъ (Strömungsmanometer), перемѣшиваніе происходило въ той же латунной трубкѣ. Бензолъ и этиловый эфиръ для опытовъ получались отъ Кальбаума; первый „zur Analyse“ второй: „über Natrium destilliert“, ими пользовались, не прибѣгая къ дальнѣйшей обработкѣ и осушкѣ [1]). Свѣтильный газъ обладалъ слѣдующими отличительными свойствами, любезно сообщенными мнѣ д-ромъ Гейпертомъ, химикомъ мѣстнаго газоваго завода: теплопроизводительность 1 лит. его приведеннаго къ 0° и 760 мм. давленія=4750° gr. Cal.; 1 лит. потреблялъ при полномъ сгораніи 1,02 лит. кислорода и образовывалъ 0,51 лит. угольной кислоты и 1,15 мм. водяного пара. Способъ всасыванія газовъ надъ конусомъ легко, усмотрѣть изъ фигуры 1. Серебряные капилляры-холодильники, подобные тѣмъ, коими пользовались Хаберъ-Ходсманъ [2]) и Хиллеръ были одинъ *a* съ отверстіемъ въ 0,13 мм., другой c—0,35 мм. За исключеніемъ первыхъ трехъ опытовъ, ихъ всегда вводили наклонно (фиг. 1), иначе, по наблюденію Рейсса, при горизонталь-



Фиг. 1.

[1]) Hiller., loc. cit., 606.

[2]) Haber & Hodsman. Zeit. phys. Chem., **67**, 378 (*1909*).

номъ положенiи можетъ попадать при всасыванiи уже охладившiйся о наружныя стѣнки „краевой“ — газъ [1]). Впрочемъ, какъ будетъ далѣе видно изъ анализовъ, эта перемѣна положенiя на моихъ результатахъ не сказывается. Капилляры всегда охлаждались кипящей водой [2]), чтобы предотвратить о ихъ наружныя стѣнки конденсацiю водяного пара. Втягиванiе пленки конуса, вслѣдствiи чего вмѣстѣ со среднимъ газомъ можетъ попасть начальная смѣсь, вполнѣ устраняется тѣмъ, что конецъ серебрянаго холодильника не придвигался къ взрывчатой поверхности ближе, чѣмъ на 1,5—2 мм. и всасываютъ осторожно, не слишкомъ быстро (примѣрно 200 куб. сант. въ теченiе 3—6 м.). Анализы выполнялись волюметрически, такъ какъ „гравиволюметрическiй способъ“ [3]) не даетъ знанiя состава смѣси продуктовъ сгоранiя. „Среднiй газъ“ всасывался черезъ капилляръ непосредственно въ дрешмитовскую пипетку, откуда уже переводился въ аппаратъ для анализа при постоянномъ объемѣ [4]). Послѣднiй заключался въ бюреткѣ и припаянномъ къ ней съ помощью горизонтальнаго колѣна барометрѣ. Внутри и въ нижней части бюретка была снабжена загнутымъ книзу острiемъ изъ темнаго стекла для установки ртутнаго уровня. Длина ея, считая отъ съуженiя въ капиляръ трехходового верхняго крана до этого уровня равнялась 22 сант. при объемѣ около 50 куб. сант. Она была неподвижно вставлена въ стеклянный цилиндръ, снабженный парой отводящихъ трубокъ. Токъ водопроводной воды поддерживалъ въ немъ постоянную въ предѣлахъ 0,1—0,2° температуру, измѣряемую съ точностью до 0,02°. Барометръ помѣщался въ воздушномъ шкафу съ витринами и былъ снабженъ стеклянной шкалой, дѣленной на миллиметры, отъ Societê Genevoise des instruments de physique. Верхнiй конецъ его соединялся съ небольшимъ ртутнымъ насосомъ фонъ Антропова, нижнiй переходилъ въ колѣно и могъ разобщаться краномъ. Ртуть попадала въ бюретку и барометръ черезъ предохранитель, изображенный на фиг. 2. Онъ препятствовалъ пузырькамъ воздуха, могущимъ случайно оказаться въ соединительномъ каучукѣ подвижной воронки, проскальзывать далѣе камеры *n*. Точный кранъ *K* служилъ для установки мениска. Давленiе отсчитывалось простымъ глазомъ съ

---

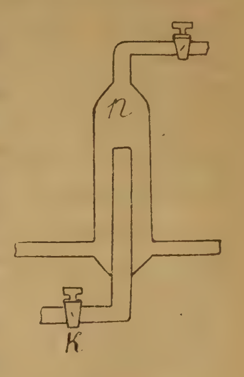
[1]) Reiss & Waldbauer, loc. cit., стр. 68.

[2]) Reiss & Waldbauer, тамъ-же.

[3]) Haber & Richardt. Zeit. anorg. Chem., **38**, 20 (*1904*); Hiller, loc. cit., 616.

[4]) Travers: experimentelle Untersuchung von Gasen, 70 (*1905*).

помощью оптическаго уровня. Числа упругостей, полученныя, такимъ образомъ, при повторныхъ установкахъ для одной и той же массы газа, колебались въ предѣлахъ 0,2 мм., что и является предѣломъ точности измѣреній. Самый ходъ анализовъ былъ таковъ. Сначала поглощали угольную кислоту (щелочь), слѣды остающагося кислорода (пирогаллолъ, гидросульфитъ, фосфоръ), потомъ къ анализируемой смѣси прибавляли отмѣренное количество воздуха (значитъ и кислорода, вычисляя послѣдній изъ процентнаго состава атмосферы) и сжигали водородъ, окись углерода по способу Деннисъ - Хопкинса [1]) (раскален. проволока). Количество этихъ газовъ узнавалось по наступившему сжатію и образовавшейся угольной кислотѣ. Напослѣдокъ поглощался не пошедшій на сожженіе кислородъ, что давало потребное количество и служило провѣркой наблюденныхъ окиси углерода и водорода. Наконецъ газовый остатокъ представлялъ азотъ. Содержаніе водяного пара въ среднемъ газѣ выводилось для случая бензольнаго и эфирнаго пламени изъ стехіометрическаго уравненія сгоранія этихъ веществъ: сумма $CO + CO_2$ должна относиться къ суммѣ $H_2 + H_2O$, какъ 6 : 3 для бензола, соотвѣтственно 4 : 5 для эфира. Для свѣтильнаго газа могутъ служить при разсчетѣ ранѣе сообщенныя данныя. Смѣсь анализировалась мокрой. Поглощеніе газовъ выполнялось въ дрешмитовскихъ пипеткахъ надъ ртутью и съ возможно малымъ количествомъ реактива.



Фиг. 2.

Результаты.

Первая таблица содержитъ результаты анализовъ средняго газа раздѣленнаго бензольнаго пламени, вторая—эфирнаго. Анализы, относящіеся къ одновременно взятымъ пробамъ, отдѣлены горизонтальными чертами „мѣсто всасыванія“ (3 столбецъ) обозначено такъ: во второмъ опытѣ напримѣръ 2 ↕ будетъ верхній анализъ газа, отобраннаго на разстояніи 2 мм. отъ верхушки горящаго конуса по направленію его оси: б. 16 ↕ 2 ⟷ —боковой анализъ газа, взятаго на вертикальномъ разстояніи въ

---

[1]) Dennis & Hopkins. Zeit. anorg., 19, 179 (*1898*).

16 мм. отъ края фарфоровой трубки-горѣлки и въ 2 мм. разстоянія отъ поверхности конуса. Въ 4 столбцѣ дается непосредственно измѣренная въ миллиметрахъ ртутнаго столба упругость смѣси (сухой). Въ 5 и 6 столбцахъ сопоставлена наблюденная въ мм. сумма $CO+H_2$ съ той, которая вычисляется, исходя изъ количества потребленнаго при сожженіи кислорода. Эти числа должны совпадать въ предѣлахъ погрѣшностей для смѣсей, лишенныхъ кислорода и постороннихъ горючихъ примѣсей. Расхожденіе ихъ въ боковыхъ анализахъ 3, 4 и 5 опытовъ (въ послѣднемъ 1-ый боковой) и происходитъ отъ присутствія слѣдовъ кислорода, который въ этихъ анализахъ непосредственно не опредѣлялся. Найденныя величины CO_2, CO, H_2, O_2, H_2O, N_2 приведены въ объемныхъ % мокраго средняго газа. Кислородъ, поставленный въ скобкахъ (въ 8-омъ столбцѣ), полученъ не прямо, а изъ разницы чиселъ $CO+H_2$ набл. и $CO+H_2$ вычисл. Вода вычислялась согласно ранѣе сказанному изъ стехіометрическаго соотношенія продуктовъ при полномъ сгораніи бензола и эфира, азотъ-же получался, какъ разность до ста суммы компонентовъ $CO_2+CO+H_2+O_2$. Далѣе приведено ради контроля общее количество кислорода анализируемой смѣси, вычисленное двумя разными путями: 1) сложеніемъ % объемовъ изъ компонентовъ CO_2 CO, O_2, H_2O (O_2 „вычисленное") и 2) исходя изъ имѣющагося азота, какъ составной части воздуха, принимая во вниманіе составъ послѣдняго: 20, 95% кислорода (O_2 „наблюденное). Во второй таблицѣ числа эти (13 и 14 ст.) относятся къ % содержаніямъ не мокрой, а сухой смѣси въ виду того, что при вычисленіи перваго изъ нихъ я слѣдовалъ способу разсчета Хиллера [1]). Наконецъ, послѣдній столбецъ даетъ содержаніе углеводорода, отвѣчающее анализируемому газу и отнесенное къ 100 частямъ азота. Содержаніе это получается для бензола изъ $\frac{CO+CO_2}{6} : N_2$ для эфира: $\frac{CO+CO_2}{4} : N_2$. (См. табл. 1 и 2, стр. 1200—1203).

Числа послѣдняго столбца обѣихъ таблицъ показываютъ, что содержаніе углеводорода верхняго анализа въ сравненіи съ таковымъ же бокового во всѣхъ случаяхъ горѣнія больше. Этотъ избытокъ колеблется въ предѣлахъ 2—10% общаго количества, увеличиваясь по мѣрѣ удаленія бокового капилляра отъ верхушки къ основанію конуса и уменьшаясь при сближеніи обоихъ капил-

---

[1]) Hiller, loc. cit., стр. 608.

ляровъ (опыты 5 и 9). Измѣненія такихъ условій опыта (см. таблицы) какъ размѣры пламенодѣлителя (1 и 2 табл.), консумъ газа (отъ 600—1000 лит.), высота конуса (4 и 2 сант.), въ извѣстныхъ предѣлахъ и скорости всасыванія не имѣетъ, повидимому, особаго значенія. Въ послѣднемъ убѣждаетъ 10 опытъ съ переставленными капиллярами, величина отверстій коихъ, а потому при одинаковомъ втягиваніи и скорости, относятся приблизительно какъ 1 : 4. Выводъ, дѣлаемый относительно разнаго содержанія углерода въ среднемъ газѣ надъ конусомъ раздѣленнаго пламени бензола и эфира, справедливъ только при условіи, если опредѣляемыя количества CO и CO_2 вполнѣ отвѣчаютъ всему содержанію углеводорода начальной смѣси, иными словами, если въ испытуемомъ газѣ не присутствуютъ какія-либо углеродныя соединенія, вновь образующіяся въ конусѣ или промежуточные продукты окисленія сгораемаго тѣла, которые могли бы ускользать отъ анализа. Ихъ образованіе при взрывахъ и при горѣніи неоднократно наблюдалось или, по крайней мѣрѣ, считалось вѣроятнымъ. Такъ Бахъ [1]) отмѣчаетъ слѣды появленія надугольной кислоты при горѣніи пламени окиси углерода о воду. Въ среднемъ газѣ обыкновеннаго бунзеновскаго пламени Хаберъ и Рихардъ [2]) обнаруживаютъ слѣды ацетилена. Рейссъ [3]) находитъ амміакъ и ціанъ надъ конусомъ пламени $CH_4 — NO — O_2$. Низкія давленія получавшіяся Пиромъ [4]) при взрывахъ ацетиленовой смѣси, водорода съ кислородомъ въ атмосферѣ угольной кислоты объясняются имъ образованіемъ эндотермическихъ углеродныхъ соединеній; возможностью же ихъ образованія объясняетъ и Хаберъ [5]) непонятную потерю энергіи въ пламени, которая сказывается большимъ расхожденіемъ наблюденной и вычисленной изъ теплотъ сгоранія и теплоемкостей температуръ. Къ промежуточнымъ продуктамъ окисленія углеводородовъ относятся алдегиды, наблюдавшіеся Бономъ и Дрегманомъ [6]) надъ раздѣленнымъ пламенемъ этана и этилена, Рейссомъ [7]) надъ конусомъ $CH_4—NO—O_2$ пламени, а такъ-же Бономъ-Эндрью [8]) и Бономъ-

---

[1]) Bach. C. R., **124**, 951 (*1897*).

[2]) Haber & Richardt, loc. cit., стр. 58.

[3]) A. Reiss-Waldbauer. Zeit. phys. Chem., **85**, 74—88 (*1913*).

[4]) Pier. Zeit. Elektr., **16**, 903 (*1910*).

[5]) Haber. Предисловіе къ статьѣ Хиллера [Hiller, loc. cit.].

[6]) Bone & Drugman. Journ. Chem. Soc., **89**, 676 (*1906*).

[7]) Reiss & Waldbauer, loc. cit., 85.

[8]) Bone & Andrew. Journ. Chem. Soc., **87**, 1248 (*1905*).

Т

Пла

Пламенодѣл.: 24 сант. высота, 4 сант. ширины, съуженный у входа до 3 с

Трубка-горѣлка фарфоровая: 30 сант. длины, діаметръ отверстія 9 мм. внѣшнемъ діаметрѣ въ 16 мм.

Среднiй газъ отбирался: верхнiй капилляромъ *a*, боковой—*C*, въ трехъ выхъ опытахъ въ горизонтальномъ положенiи.

Скорость всасыванія: около 200 куб. сант. въ 4—5 мин.

1	2	3	4	5	6	7	8
Опытъ.	Высота конуса.	Мѣсто всасыванія.	*P* мм.	$CO + H_2$ наб. въ мм.	$CO + H_2$ выч. изъ O_2 въ мм.	CO_2 %	C %
1	38—39	в. ↕ 1,5	586,3	75,7	74,2	9,89	-
2	42	в. ↕ 2	503,1	59,8	60,8	10,12	-
		б. 16 ↕ ;1,5	602,9	61,9	61,1	10,78	-
			601,8	62,0	62,4	10,81	-
3	35	в. ↕ 1,5	585,3	67,0	66,8	10,55	-
			613,4	69,3	68,4	10,51	-
		б. 16 ↕ ;2 ⟷	594,8	54,5	52,0	11,44	[0]
			589,4	53,2	50,8	11,34	[0]
4	32	в. ↕ 3	634,5	60,8	62,2	11,44	-
			612,8	58,0	57,8	11,47	-
		б. 16 ↕ ;2 ⟷	593,2	46,9	44,0	12,03	[0,]
			624,1	49,3	—	12,02	-
5	22	в. ↕ 3,5	616,2	47,7	47,8	12,31	-
		б. 8 ↕ ;1,5 ⟷	604,1	42,6	34,8	12,23	[0,]
			611,5	42,9	43,4	12,22	0
7	21	в. ↕ 3,5	624,5	50,8	49,8	12,14	-
			625,4	50,7	50,8	12,12	-
		б.2,5 ↕ ;2 ⟷	620,9	39,1	39,0	12,57	0
При теоретически полномъ сгораніи.						16,10	-

ца 1.

нзола.

умъ воздуха въ опытахъ 1, 2, 3, 4 = 900 — 1.000 лит. въ часъ.
» 5, 6 = 700 лит. въ часъ.

ктеръ горѣнія:
съ въ 1-мъ опытѣ ярко-зеленый } внѣшній конусъ, хорошо видимый,
во 2, 3, 4 — зеленый } сидитъ вплотную на пламенодѣл.
» 5, 6 — зелено-голубой, внѣшній конусъ не прилегаетъ къ пламенод.

	10	11	12	13	14	15
	H_2 %	H_2O %	N_2 %	O_2 выч.	O_2 наб.	$\frac{C_6H_6}{N_2}$
92	1,93	7,96	70,14	18,83	18,59	4,60
24	1,68	8,00	70,94	18,74	18,78	4,56
01	1,43	7,94	71,75	18,76	19,00	4,37
99	1,49	7,90	71,67	18,76	18,99	4,37
79	1,74	7,92	70,98	18,91	18,82	4,54
77	1,61	8,02	71,08	18,90	18,83	4,52
18	1,23	8,08	71,84	19,27	19,02	4,31
13	1,16	8,06	72,07	19,13	19,10	4,26
47	1,33	8,12	71,65	19,23	18,98	4,40
40	1,28	8,15	71,74	19,24	19,01	4,39
26	1,05	8,06	72,37	19,39	19,19	4,20
19	1,07	8,03	72,70	19,12	19,27	4,18
06	1,03	8,13	72,40	19,40	19,20	4,22
61	0,88	8,04	72,65	19,64	19,26	4,09
60	0,85	8,05	72,72	19,60	19,28	4,09
42	1,04	8,22	72,20	19,46	19,13	4,29
35	1,08	8,14	72,31	19,36	19,16	4,26
07	0,72	8,08	73,17	19,60	19,41	4,02
0	00	8,05	75,85	—	—	3,54

Т

Пламя эти

Пламенодѣл.: 22—32 сант. высоты, 5 сант. ширины, съуженный у выхода
2,5 сант.

Фарфоровая трубка-горѣлка: см. табл. 1.

Средній газъ отбирался: верхній капилляромъ *a*, боковой — *C*, въ 10 оп
наоборотъ.

1	2	3	4	5	6	7	8
Опытъ.	Высота конуса въ мм.	Мѣсто всасыванія.	*P* въ мм.	$CO+H_2$ набл.	$CO+H_2$ вычисл.	CO_2	С
7	30	в. ↕ 2	630,5	121,1	-	6,12	н опр
			700,0	133,6	132,8	6,17	0
		б. 2 ↕ 2 ←→	697,7	86,3	87,3	8,58	0
			635,0	79,4	78,6	8,48	н опр
8	25	в. ↕ 7	612,7	100,5	100,6	6,80	0
		б. 2 ↕ 2 ←→	609,0	71,9	71,6	8,46	0
9	22	в. ↕ 2	646,0	55,6	54,6	9,16	0
		б. 7 ↕ 2,0 ←→	624,0	46,4	45,4	9,53	0
10	20	в. ↕ 2,5	658,6	26,0	24,5	10,43	0
		б. 5 ↕ 2,5 ←→	670,0	19,3	18,6	10,43	1
При теоретически полномъ сгораніи.						12,62	-

ица 2.

аго эфира.

рость всасыванія 200 куб. сант. въ 4—5 мин.

сумъ воздуха 650 лит. въ часъ.

рактеръ горѣнія: въ 7 и 8 опытахъ конусъ зеленый, внѣшній конусъ хорошо видимый, сидитъ вплотную на пламенодѣл. въ 9 и 10 — конусъ голубой при слабо отличимомъ внѣшнемъ конусѣ.

9	10	11	12	13	14	15
CO	H_2	N_2	H_2O	O_2 вычисл.	O_2 набл.	$\frac{C_4H_{10}O}{N_2}$
10,44	5,93	62,69	14,77	19,54	19,50	6,60
10,26	5,95	63,00	14,59	19,36	19,56	6,52
6,76	3,71	65,38	15,46	21,16	20,50	5,88
6,78	3,83	65,60	15,26	20,72	20,54	5,90
9,13	4,79	64,10	15,12	19,97	20,02	6,21
6,45	3,56	66,30	15,09	20,58	20,69	5,62
5,06	2,21	68,00	15,56	21,06	21,30	5,22
4,45	1,82	68,30	15,56	21,39	21,47	5,12
2,54	0,79	70,15	15,43	21,79	21,97	4,62
1,95	0,51	70,80	14,97	21,87	22,07	4,38
—	—	71,61	15,77	—	—	4,40

Дрегманомъ [1]) въ продуктахъ медленнаго сгоранія углеводородовъ съ кислородомъ и при взрывахъ ихъ въ замкнутыхъ сосудахъ. Но эти наблюденія еще не доказываютъ, что и въ среднемъ газѣ раздѣленнаго пламени бензола или эфира подобныя соединенія будутъ имѣться. Прежде всего, какъ показалъ Хаберъ [2]), опытъ Баха неубѣдителенъ, а низкія давленія Пира и расхожденіе наблюденныхъ и вычисленныхъ температуръ дозволяютъ иное толкованіе [3]). Затѣмъ пламя $CH_4 - NO - O_2$ благодаря окисламъ азота, представляетъ совершенно особый случай не установившагося равновѣсія и замедленной реакціи [4]). При взрывахъ въ замкнутыхъ сосудахъ появленію неполныхъ продуктовъ окисленія въ родѣ алдегидовъ благопріятствуетъ охлаждающее вліяніе стѣнокъ на прилегающій газовый слой, особенно въ малыхъ сосудахъ, что непосредственно видно изъ результатовъ опытовъ Бона-Дрегмана-Эндрью [5]) и самого Эндрью [6]). Наконецъ, нахожденіе ихъ надъ пламенемъ этилена и этана въ качественныхъ опредѣленіяхъ Бона-Дрегмана можетъ относиться къ весьма малымъ концентраціямъ, а потому не имѣющимъ количественнаго значенія.

Кромѣ того присутствіе въ среднемъ газѣ соединеній, могущихъ не быть опознанными при анализахъ, только при томъ условіи объяснитъ малопонятную разницу въ содержаніи углерода, если окажется, что концентрація ихъ у основанія горящаго конуса больше нежели надъ верхушкой. Здѣсь можно прибѣгнуть къ наблюденію Хабера-Вебера [7]), по которому горѣніе дѣлается неполнымъ вблизи охлаждающихъ поверхностей, въ нашемъ случаѣ фарфоровой трубки, поверхъ которой горитъ конусъ. Послѣдняя можетъ содѣйствовать остановкѣ реакціи въ промежуточной стадіи или полному ея затуханію въ прилегающемъ слоѣ конуса, отчего въ этомъ мѣстѣ въ средній газъ могли бы проникать несгорѣвшіе углеводороды или ихъ первоначальные продукты окисленія, сгорающіе нацѣло въ иномъ мѣстѣ (надъ верхушкой). Для пламени бензола я пытался обнаружить его присутствіе въ среднемъ газѣ

---

[1]) Bone & Drugman, loc. cit., стр. 660.

[2]) Haber. Zeit. phys. Chem., **67**, 378 (*1909*).

[3]) Что касается перваго см. N. Bjerrum [Zeit. Elektr., **18**, 103 (*1912*)]; большія потери тепла лучеиспусканіемъ объясняютъ второе.

[4]) Reiss & Waldbauer, loc. cit., стр. 94.

[5]) Bone-Drugman-Andrew. Journ. Chem. Soc., **89**, 1614 (*1906*).

[6]) Andrew. Journ. Chem. Soc., **105**, 444—456 (*1914*).

[7]) Haber & Weber. Ber., **29**, 3000 (*1896*).

выморaживаньемъ, отбирая какъ и при анализахъ капилляромъ продукты сгоранія (10 — 15 лит.) у самаго основанія конуса (б. 2 ↕ 2 ←→) и просасывая ихъ черезъ сушила съ фосфорнымъ ангидридомъ, а потомъ въ U—образную трубку, охлажденную до—80°/₀, однако не получилъ и намека на какой либо конденсатъ. Столь же безуспѣшны оказались попытки опознать бензолъ по способу Харбекъ-Лунге [1]), при которомъ газы пропускаются въ шариковый аппаратъ со смѣсью крѣпкой сѣрной и азотной кислотъ, хотя, какъ показали контрольные опыты, еще при разбавленіяхъ въ воздухѣ до 0,1°/₀ получаются явственные слѣды ди-нитро продукта. Поэтому, у основанія конуса бензольнаго пламени этого углеводорода въ среднемъ газѣ или совсѣмъ не имѣется, или его концентрація значительно менѣе 0,1°/₀, а потому слишкомъ мала для объясненія наблюдаемой разницы въ содержаніи углерода. Точно такъ же отсутствуютъ и такія соединенія въ газѣ какъ: метанъ, ацетиленъ, этиленъ, этанъ, иначе число $CO + H_2$ табл. „наблюденное" не совпадало бы съ $CO + H_2$ „вычисленнымъ" въ предѣлахъ возможныхъ погрѣшностей. Къ тому же выводу приводятъ безуспѣшныя попытки Хабера и Рихардта уловить ненасыщенные углеводороды въ среднемъ газѣ бунзеновскаго пламени путемъ поглощенія дымящей сѣрной кислотой анализируемой смѣси [2]). Что же касается до окси-соединеній углерода въ родѣ алдегидовъ, то и ихъ въ аналитически замѣтныхъ качествахъ ни въ верхнихъ, ни въ боковыхъ пробахъ не можетъ содержаться, въ противномъ случаѣ числа 13 столбца O_2 „вычисл." не совпадали бы въ предѣлахъ погрѣшностей измѣреній съ соотвѣтственными числами O_2 „наблюденное" (они рѣдко разнятся болѣе чѣмъ на 0,2°/₀, а часто менѣе). Это согласіе показываетъ, что весь кислородъ, коимъ располагаетъ начальная смѣсь, цѣликомъ распредѣляется на находимые продукты сгоранія: H_2O, CO и CO_2, такъ что на долю какихъ-либо иныхъ соединеній его просто не будетъ имѣться [3]). Наконецъ, разница въ содержаніи углерода наблюдается и въ такихъ опытахъ какъ 2, 3, 4, въ которыхъ боковая проба взята настолько далеко отъ края фарфоровой

---

[1]) Harbeck-Lunge. Zett. anorg. Chem., **16**, 41 (*1898*).

[2]) Хиллеръ въ случаѣ пламени эфира точно также не нашелъ въ среднемъ газѣ слѣдовъ постороннихъ веществъ ни въ вымороженномъ конденсатѣ, ни въ газовомъ остаткѣ [Hiller, loc. cit., 614].

[3]) Haber & Richardt, loc. cit., стр. 37.

трубки, что условія горѣнія здѣсь ничѣмъ не должны отличаться отъ тѣхъ, которыя имѣются въ самой верхушкѣ, а потому не о какомъ охлаждающемъ вліяніи не можетъ быть и рѣчи. Все сказанное приводитъ къ заключенію, что количества CO и CO_2 въ анализахъ полностью отвѣчаютъ содержанію углеводорода въ начальной смѣси, а потому химическія особенности горѣнія не могутъ служить объясненіемъ наблюдаемой неоднородности средняго газа. Неоднородность эту можно пытаться еще объяснить устройствомъ пламенодѣлителя въ томъ случаѣ, если онъ окажется способнымъ на подобіе иньектора всасывать черезъ край верхняго отверстія по стѣнкамъ наружный воздухъ. Послѣдній, попадая во внѣшніе слои средняго газа, произведетъ разбавленіе, которое и скажется въ мѣстахъ отбиранья боковыхъ анализовъ. Но подобное предположеніе несогласно съ дѣйствительностью. Съ одной стороны, верхній конусъ будетъ препятствовать такому всасыванію, являясь своего рода завѣсой, наблюденная же разница отмѣчается и въ такихъ опытахъ (2, 3, 4, 7), когда пламя плотно сидѣло поверхъ пламенодѣлителя, съ другой стороны въ рядѣ качественныхъ анализовъ (образованіе тумана надъ фосфоромъ) было доказано отсутствіе кислорода во внѣшнихъ слояхъ средняго газа, у стѣнокъ, что опять таки исключаетъ всасыванье воздуха, иначе обнаружился бы и кислородъ.

Неодинаковость содержанія углерода, на которую указываютъ верхніе и боковые анализы средняго газа раздѣленнаго бензольнаго и эфирнаго пламени, не вызывается, такимъ образомъ, причинами побочными въ родѣ попаданія извнѣ воздуха или неполнотой сгоранія вблизи холодной поверхности, а проистекаетъ отъ особенности явленія при горѣніи, напоминающаго размѣшиваніе. Послѣднее происходитъ либо въ самомъ конусѣ, либо еще ранѣе, въ начальной смѣси при ея вытеканіи изъ внутренней фарфоровой трубки. Однако, въ случаѣ раздѣленнаго бунзеновскаго пламени, которое впервые и дало поводъ высказать предположеніе, о размѣшиваніи, избытка углерода надъ верхушкой не наблюдается что видно изъ приводимыхъ ниже анализовъ 3 таблицы. Составлена она аналогично первымъ двумъ. Нѣкоторое расхожденіе чиселъ $CO + H_2$ набл. и $CO + H_2$ вычисл. объясняется либо слѣдами метана, либо большой неточностью этихъ анализовъ въ виду малыхъ количествъ несгорѣвшихъ CO и H_2. Характеръ горѣнія въ этихъ опытахъ вообще близокъ къ полному. Въ по-

Таблица 3.

Пламя свѣтильнаго газа.

Пламенодѣл.: см. табл. 2.
Трубка-горѣлка фарфоровая, отверстіе ея 7 мм.
Средній газъ отбирался капилляромъ C, верхній: ↕ 2;
боковой 8 ↕ 2 ⟷

Скорость всасыванія 200 куб. сант. 3—4 мин.
Консумъ воздуха 400 лит. въ часъ.
Внутренній конусъ 19 мм. высоты голубой, внѣшній конусъ слабо отличимый.
Въ начальной смѣси 18,5 — 18,2% свѣтильнаго газа (при полномъ сгораніи — 17,1%).

Опытъ.	P въ мм.	$CO+H_2$ набл.	$CO+H_2$ вычисл.	CO_2	O_2	CO	H_2	N_2	$C:N_2$
11 верхній.	737	26,8	29,8	9,81	1,09	2,55	1,09	85,47	14,02
12 верхній.	712	13,7	14,8	10,25	2,07	1,42	0,51	85,75	
13 боковой.	650	22,2	—	9,80	0,88	2,40	1,01	85,91	14,10
14 боковой.	670	25,6	26,8	9,42	0,87	2,60	1,23	85,88	

слѣднемъ столбцѣ въ отличіе отъ бензола и эфира дается просто количество углерода смѣси, отнесенное къ 100 г. азота и выведенное какъ среднее ариѳметическое двухъ верхнихъ, соотвѣтственно двухъ боковыхъ, анализовъ. Совершенно ничтожной ошибкой, происходящей при этомъ оттого, что не учитывается азотъ, содержавшійся въ самомъ свѣтильномъ газѣ (прибл. 6%) можно вполнѣ пренебречь [1]).

Первое число послѣдняго столбца не только не болѣе, но даже нѣсколько менѣе второго. Избытокъ углерода или, что то же, избытокъ метана, такъ какъ онъ является главной составной частью углеродистыхъ соединеній свѣтильнаго газа, на этотъ разъ надъ верхушкой не наблюдается, а скорѣе отмѣчается въ боковой части средняго газа. Такимъ образомъ, если размѣшиванье и имѣется, то происходитъ оно въ обратномъ смыслѣ. Разница чиселъ, правда, ничтожна и можетъ быть объяснена просто опытными погрѣшностями, но и мѣста всасыванія верхней и боковой пробы близки другъ къ другу. Свѣтильный газъ, какъ смѣсь разныхъ химическихъ веществъ, вообще мало удобенъ для такого изслѣдованія, но можетъ затемнять явленіе, происходящее при горѣніи чистыхъ углеводородовъ. Поэтому дальнѣйшихъ анализовъ надъ нимъ сдѣлано не было. Но указаніемъ, какъ бы подтверждающимъ иной характеръ размѣшиванья, служатъ мѣста нахожденія свободнаго кислорода въ среднемъ газѣ раздѣленнаго пламени. Анализы, показывающіе содержаніе его въ верхнихъ и боковыхъ пробахъ надъ конусами бензола и свѣтильнаго газа, приведены въ 4 и 5 таблицахъ не требующихъ особыхъ поясненій.

Находимый въ среднемъ газѣ кислородъ составитъ предметъ обсужденія слѣдующей статьи. Покамѣстъ же можно указать, что появленіе и увеличеніе его концентраціи идетъ по мѣрѣ приближенія характера горѣнія къ теоретически полному—при уменьшеніи отношенія углеводорода къ азоту въ начальной смѣси. Исходя изъ этого, можно думать, что то обратное соотношеніе въ концентраціяхъ кислорода надъ верхушкой и сбоку, которое бросается въ глаза при сравненіи послѣднихъ двухъ таблицъ, отвѣчаетъ такому же обратному соотношенію въ содержаніи углерода бен-

---

[1]) Строго говоря, слѣдовало изъ аналитическихъ чиселъ найти по даннымъ д-ра Гейперта соотвѣтствующій объемъ свѣтильнаго газа, затѣмъ содержащійся въ немъ азотъ и это число вычесть изъ полученнаго при анализѣ общаго азота. Но поправка эта, измѣняя абсолютное значеніе, не измѣняетъ соотношенія дробей $C : N_2$ верхней и боковой пробы.

зольнаго и эфирнаго пламени съ одной стороны и свѣтильнаго газа (метано-водороднаго пламени) — съ другой. Результаты анализовъ приводятъ такимъ образомъ къ предположенію о размѣшиваніи, хотя оно само по себѣ является еще малопонятнымъ и нуждается въ дальнѣйшихъ изслѣдованіяхъ. Нѣкоторымъ указаніемъ на физическую природу его, которая бы зависѣла отъ диффузіи молекулъ горючаго тѣла, въ моментъ вытеканія начальной смѣси изъ фарфоровой трубки—горѣлки, а слѣдовательно и отъ ихъ удѣльнаго вѣса служатъ противоположные результаты, полученные со свѣтильнымъ газомъ, метанъ котораго легче воздуха, тогда какъ бензолъ и этиловый эфиръ тяжелѣе.

Таблица 4.

Пламя бензола.

Условія опыта: см. таблицу 1; % CO и O относятся къ сухой смѣси.

Опытъ.	Характеръ горѣнія.	Высота конусами.	Мѣсто всасыванія.	P	CO_2 %	O_2 %
15	Конусъ зеленый внѣшній ясно-видимый	22	в. ↕ 3 б. 6 ↕ 1,5 ←→	730 710	10,30 11,75	0,0 0,17
16	Конусъ голубой внѣшній слабо-отличимый	20	в. ↕ 3—4 б. 4 ↕ 2 ←→	750 734	14,87 13,15	0,52 2,00
17	Конусъ голубой внѣшній слабо-видимый	32	в. ↕ 3	778	14,42	0,52
18	Конусъ голубо-зеленый внѣшній видимый	32	б.3,5 ↕ 2 ←→	794	13,45	1,29

Таблица 5.

Пламя свѣтильнаго газа.

Пламенодѣл., горѣлка, консумъ: см. 3 табл.; средній газъ отбирался: сверху капилляромъ *a*, сбоку — *C* одновременно; въ 20-мъ опытѣ верхній и 2-мъ боковой одновременно, 1-й боковой нѣсколько позднѣе. Анализировались около 800 мм. газа. % кислорода относятся къ смѣси сухой и лишенной CO_2.

Опытъ.	Характеръ горѣнія.	Высота конуса мм.	Мѣсто всасыванія.	% кислорода. Поглощеніе: фосфоромъ.	пирогаллоломъ.
19	Конусъ зелено-голубой ясно-видимый внѣшній	20	в. ↕ 3	ок. 0,04	
			б. 8 ↕ 2 ⟷	ок. 0,04	
20	Конусъ голубо-зеленый видимый внѣшній	15	в. ↕ 1	0,29	0,25
			б. 8 ↕ 2 ⟷	0,28	0,34
			б. 3 ↕ 2 ⟷	0,12	0,08
21	Конусъ голубой слабо-отличимый внѣшній	19	в. ↕ 3	0,74	
			б. 8 ↕ 2 ⟷	0,23	
22	Конусъ голубой слабо-отличимый внѣшній	19	в. ↕ 2 ⟷	0,96	
			б. 8 ↕ 2 ⟷	0,45	
23	Конусъ голубой слабо-отличимый внѣшній	19	в. ↕ 3—4	1,12	
			б. 4 ↕ 2 ⟷	0,74	

Въ заключеніи опишу опытъ, касающійся наблюденнаго Хиллеромъ темнаго пятна, который убѣждаетъ, что явленіе это чисто оптическое. Если внутри фарфоровой трубки горѣлки сант. 1 — 3 отъ ея выхода центрично вставить отражающій зеркальный кружокъ не болѣе 3 мм. діаметра, иначе горѣніе вслѣдствіе возмущенія въ газовой струѣ станетъ безпокойнымъ, то при авизированіи конуса сверху внизъ верхушка его окажется свѣтлой и темное пятно исчезнувшимъ. Значитъ впечатлѣніе это происходитъ оттого, что поверхность верхушки разсматривается на фонѣ темнаго отверстія, оно исчезаетъ какъ только этотъ фонъ будетъ замѣненъ отражательной поверхностью.

Въ заключеніе приношу искреннюю благодарность профессору Хаберу за цѣнныя указанія, сдѣланныя за время работы.

Петроградъ.
15 апрѣля 1915 г.

Изъ лабораторіи органической химіи Императорскаго Московскаго Университета.

Полученіе дипиррилдифенилметана, пиррилдифенилкарбинола и новаго красящаго вещества пиррольнаго ряда.

В. В. Челинцева, Б. В. Тронова и А. П. Терентьева.

Благодаря большой подвижности водородныхъ атомовъ, пиррольное незамѣщенное кольцо, какъ извѣстно, обладаетъ необыкновенной способностью къ различнымъ реакціямъ конденсацій — съ алдегидами, кетонами, кетокислотами и даже нѣкоторыми третичными алкоголями, въ результатѣ чего получаются то кислородныя, то безкислородныя сложныя вещества пиррольнаго ряда, въ нѣкоторыхъ случаяхъ приближающіяся къ простѣйшей формѣ этіопорфирина. Въ этомъ, по нашему мнѣнію, заключается большой интересъ такихъ конденсацій, ибо именно онѣ, въ концѣ концовъ, по всей вѣроятности, и приведутъ къ синтезу тѣхъ сложныхъ молекулъ изъ пиррольныхъ колецъ, которыя входятъ въ составъ хлорофильнаго и геминнаго ядеръ. Но, вмѣстѣ съ необыкновенной легкостью теченія, эти процессы, при изученіи ихъ въ комбинаціяхъ съ соединеніями жирнаго ряда, представляютъ и большія трудности, о которыхъ можно судить и по

основнымъ работамъ въ этой области Байера и Деннштедта [1]), ограничившихся, не смотря на различныя усилія, почти только одними анализами получающихся при этихъ конденсаціяхъ сложныхъ тѣлъ и почти совершенно не давшихъ ничего въ смыслѣ выясненія ихъ конституціи.

Изслѣдуя эти процессы въ разныхъ направленіяхъ, мы въ нашихъ работахъ замѣтили, что соединенія ароматическаго ряда входятъ въ эти процессы уплотненія съ пиррольными ядрами съ гораздо большимъ трудомъ, чѣмъ соединенія жирнаго ряда, и, соотвѣтственно этому, даютъ и болѣе простые продукты конденсаціи, поэтому, для выясненія механизма этихъ процессовъ по нашему мнѣнію, конденсаціи съ ароматическими соединеніями могутъ имѣть особеную цѣнность.

Въ качествѣ исходнаго вещества для изученія этихъ конденсацій нами былъ взятъ бензофенонъ; по аналогіи съ ацетономъ, конденсація котораго съ пирроломъ была изучена Байеромъ и Деннштедтомъ [2]) и которая привела ихъ къ продукту изъ четырехъ мол. пиррола съ четырьмя мол. ацетона:

$$4C_4H_3N : 4(CH_3)_2C$$

слѣдовало-бы ожидать здѣсь продукта съ мол. вѣсомъ 924; на самомъ-же дѣлѣ получился продуктъ болѣе простой—изъ одной мол. бензофенона и двухъ мол. пиррала, съ молекулярнымъ вѣсомъ 298:

$$2C_4H_4N : 1(C_6H_5)_2C$$

На ряду съ нимъ нами былъ выдѣленъ и другой продуктъ, содержащій кислородъ и отвѣчающій формулѣ:

$$[C_4H_3NH] - C(OH)(C_6H_5)_2$$

Этотъ послѣдній продуктъ — пиррилдифенилкарбинолъ—мы и считаемъ первымъ продуктомъ конденсаціи пиррола съ бензофенономъ, образовавшимся по уравненію:

$$C_4H_4NH + OC(C_6H_5)_2 \longrightarrow C_4H_3NH - C(OH)(C_6H_5)_2$$

---

[1]) Ber., **18**, 3319 [*1885*]; **19**, 2184 и 2189 [*1886*]; **20**, 850 [*1887*]; **20**, 2449 [*1887*]: **23**, 1370 [*1890*].

[2]) Loc. cit.

Затѣмъ, изъ него, какъ изъ третичнаго алкоголя, съ новой молекулой пиррола путемъ вторичной конденсаціи, могъ образоваться и вышеуказанный безкислородный продуктъ-дипиррилдифенил-метанъ:

Примѣры такой конденсаціи были изучены недавно Е. Котинскимъ и Р. Пацевичемъ [1]) на уплотненіи пиррола съ трифенилкарбиноломъ и другими подобными алкоголями, въ результатѣ чего ими былъ полученъ пиррилтрифенилметанъ.

Такимъ образомъ, нашъ безкислородный продуктъ является вторымъ членомъ ряда веществъ, стоящихъ между тетрафенилметаномъ и тетрапиррилметаномъ:

$(C_6H_5)_3C - C_4H_4N$; $(C_6H_5)_2C(C_4H_4N)_2$; $C_6H_5 - C(C_4H_4N)_3$

Прод. Хотинск. и Пацев. — Прод., получ. нами. — Еще не получ. прод.

Онъ могъ образоваться изъ вышеуказаннаго алкоголя по уравненію:

$$C_4H_4N - C(OH)(C_6H_5)_2 + C_4H_4NH \rightarrow (C_4H_4N)_2C(C_6H_5)_2 + H_2O.$$

Что касается мѣстоположенія связи въ пиррольномъ кольцѣ въ продуктѣ Котинскаго и Пацевича, то этотъ вопросъ оставленъ былъ этими авторами открытымъ. Для выясненія этого вопроса въ нашемъ продуктѣ нами былъ предпринятъ опытъ полученія тѣхъ же веществъ еще инымъ способомъ, а именно — путемъ дѣйствія пирролмагнійбромида на бензофенонъ.

[1]) Ber., **42**, 3104 [*1909*].

Уже опыты дѣйствія пирролмагнійбромида на сложные эфиры, осуществленные нами ранѣе [1]), показали, что въ результатѣ ихъ получаются продукты съ замѣщеніемъ въ α-положеніи пиррольнаго кольца. Считая, что механизмъ реакціи при замѣнѣ сложныхъ эфировъ на бензофенонъ не могъ измѣниться, мы предприняли этотъ опытъ въ предположеніи, что, если и при этой реакціи у насъ получится тотъ-же самый пиррилдифенилкарбинолъ и отвѣчающій ему дипиррилдифенилметанъ, то, слѣдовательно, въ алкоголѣ необходимо принять связь у метаннаго углероднаго атома идущей къ α-углеродному атому пиррольнаго кольца.

Опыты, проведенные съ магній-органическимъ соединеніемъ, дали дѣйствительно совершенно тотъ-же алкоголь, на основаніи чего мы и приняли для него строеніе въ духѣ формулъ, указанныхъ выше, со связью въ α-положеніи пиррольнаго кольца.

Этотъ алкоголь оказался чрезвычайно интереснымъ съ точки зрѣнія легкаго превращенія его въ красящее вещество, въ пигментъ, содержащій пиррольное кольцо, съ одной стороны приближающійся къ трифенилметановымъ пигментамъ, а съ другой — къ такимъ, какъ дифлуоренъ, фульвенъ и, далѣе, — индино, и, можетъ быть хлорофиллъ и геминъ. Этому красящему веществу слѣдуетъ придать формулу:

N
=C

Оно получается изъ алкоголя путемъ отщепленія частицы воды и содержитъ въ молекулѣ, аналогично Малахитовой зелени, третичный азотъ, который можетъ играть роль ауксохромной группы. Свойства этого соединенія излагаются нами ниже.

Конденсація пиррола съ бензофенономъ.

(При уч. Б. В. Тронова).

Для изученія этой конденсаціи мы дѣйствовали 13,5 гр. пиррола на 57 гр. бензофенона въ растворѣ 100 гр. этиловаго алкоголя.

При этомъ нами было констатировано, что реакція сама по

[1]) Ж. Р. Х. О., **46**, 1399 [*1914*].

себѣ не шла даже при нагрѣваніи и при стояніи до трехъ мѣсяцевъ. Не шла реакція и въ присутствіи органическихъ кислотъ, напр. — уксусной кислоты, какъ при стояніи, такъ и при нагрѣваніи на водяной банѣ.

Первые признаки начавшагося измѣненія были констатированы лишь при примѣненіи, въ качествѣ катализатора, крѣпкой соляной кислоты, взятой на указанныя выше количества въ размѣрѣ 1 куб. сант. Но и въ этомъ случаѣ при обыкновенной температурѣ измѣненіе шло чрезвычайно медленно, и только при нагрѣваніи на водяной банѣ реакціонная смѣсь, наконецъ, начала мѣнять свой видъ, принимая красную окраску. Выпаденія какого-бы то ни было осадка, какъ это наблюдается въ опытахъ съ жирными кетонами, не смотря на $1^1/_2$ часовое нагрѣваніе, здѣсь не наблюдалось. Полученный послѣ нагрѣванія растворъ выливался въ воду и извлекался большимъ количествомъ эфира; отдѣленная эфирная вытяжка промывалась растворомъ соды и водой, при чемъ цвѣтъ ея становился желтымъ.

Послѣ сушенія прокаленной глауберовой солью эфирная вытяжка помѣщалась въ вакуумъ, гдѣ эфиръ изъ нея удалялся въ теченіе двухъ дней. Изъ полученнаго, такимъ образомъ, густого раствора на третій день началось выпаденіе кристалловъ. Пользуясь хорошей растворимостью бензофенона въ эфирѣ, мы извлекли послѣднимъ изъ этихъ кристалловъ весь непрореагировавшій бензофенонъ, съ правильной для него темпер. плавл. 49°. Послѣ этого отъ большого количества выпавшихъ въ вакуумъ кристалловъ осталось небольшое количество порошковатаго вещества желтаго цвѣта, которое было окончательно очищено путемъ нѣсколькихъ перекристаллизацій изъ бензола и изъ смѣси бензола съ этиловымъ спиртомъ. Въ концѣ концовъ, этотъ продуктъ былъ полученъ нами въ колич. около 1 гр., т. е. съ выходомъ ок. $30^0/_0$, въ видѣ совершенно бѣлыхъ мелкихъ кристалловъ, съ температурой плавленія 264°. Это вещество довольно хорошо растворялось въ горячемъ бензолѣ, ацетонѣ и бромоформѣ; гораздо хуже — въ спиртѣ и эфирѣ, и почти совсѣмъ не растворялось въ уксусной кислотѣ.

Анализъ его далъ слѣдующіе результаты:

I. Навѣска 0,1568 гр.; CO_2 — 0,4891 гр.; H_2O — 0,0870 гр.
II. „ 0,1554 гр.: „ — 0,4817 гр.; „ — 0,0856 гр.
III. „ 0,1982 гр.; Азота — 16,3 куб. сант. (при 21°,5 и 757 мм.).
IV. „ 0,2099 гр.; „ — 17,2 „ „ (при 23° и 748 мм.).

Для $C_{21}H_{18}N_2$. Вычислено: %C — 84,52; %H — 6,08; %N — 9,40.
Найдено: I „ — 85,07; „ — 6,21; III — 9,26.
„ II „ — 84,54; „ — 6,16; IV — 9,04.

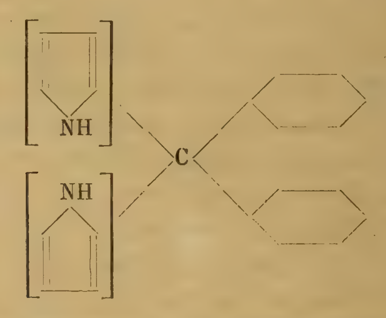
Ясно было, что это кристаллическое вещество представляетъ собою — во-первыхъ, безкислородное соединеніе, и во-вторыхъ, отличное по типу отъ тѣхъ соединеній, которыя были получены Байеромъ и Денништедтомъ изъ жирныхъ кетоновъ.

Опредѣленіе его молекулярнаго вѣса кріоскопіей въ бромоформѣ дало слѣдующіе результаты:

I. Навѣска 0,1611 гр.; $CHBr_3$ — 45,55 гр.; депрессія — 0°,181.
II. „ 0,1611 гр.; „ — 62,55 гр.; „ — 0°,138.

Отсюда мол. вѣсъ: I — 281.
„ „ II — 269.
Теорет. для $C_{21}H_{18}N_2$ — 298.

Отсюда было ясно, что это вещество отвѣчало простой вышеприведенной формулѣ — формулѣ, соотвѣтствующей дипиррилдифенилметану:



За выдѣленіемъ послѣднихъ кристалловъ изъ первоначальной эфирной вытяжки путемъ отсасыванія, послѣ долгаго стоянія въ вакуумѣ, осталось около 13 гр. густого темнокраснаго вещества. Послѣ растворенія въ бензолѣ вещество выдѣлялось осажденіемъ лигроиномъ въ видѣ темнокраснаго аморфнаго порошка, растворимаго хорошо въ бензолѣ, эфирѣ, спиртѣ, уксусной кислотѣ, и нерастворимаго въ лигроинѣ.

При пробахъ дѣйствія на этотъ продуктъ разныхъ реагентовъ онъ оказался очень чувствительнымъ къ кислотамъ и щелочамъ: отъ кислотъ, даже въ самыхъ небольшихъ количествахъ, какъ неорганическихъ, такъ и органическихъ, напр., уксусной, онъ тотчасъ же окрашивался въ ярко-красный цвѣтъ, напоминающій цвѣтъ фуксина; отъ ѣдкихъ щелочей, соды и амміака также моментально принималъ желтую окраску, переходившую отъ кислотъ

снова въ красную. Словомъ, вещество реагировало какъ алкали-ацидиметрическій индикаторъ.

Анализъ этого вещества далъ слѣдующіе результаты:

I. Навѣска	0,1511 гр.;	CO_2 — 0,4512 гр.;	H_2O — 0,0850 гр.
II. „	0,1548 гр.;	„ — 0,4590 гр.;	„ — 0,0835 гр.
III. „	0,2799 гр.;	Азота — 14,6 куб. сант.	(при 22° и 748,5 мм.).
IV. „	0,2222 гр.:	„ — 10,4 „ „	(при 22° и 749 мм.).

Для $C_{17}H_{15}NO$. Вычислено: %C — 81.89; %H — 6,01: %N — 5,62.
Найдено: I „ — 81,44; „ — 6,29; III — 5,79.
„ II „ — 81,03; „ — 6,03; IV — 5,10.

На основаніи приведенныхъ анализовъ можно видѣть, что это второе вещество представляетъ изъ себя кислородсодержащій продуктъ, которому, по ходу его полученія, слѣдуетъ приписать такое строеніе:

NH — C(OH)

Такимъ образомъ, этотъ продуктъ можно было разсматривать какъ пиррольный аналогъ трифенилкарбинола, но по своимъ свойствамъ, какъ будетъ показано ниже, вслѣдствіе легкой изомеризаціи пиррольнаго кольца и присутствія въ его молекулѣ имино-группы, онъ оказался еще болѣе легко переходящимъ въ красящее вещество, чѣмъ этотъ послѣдній.

На воздухѣ этотъ продуктъ постепенно измѣняется, вѣроятно ангидризируясь, а можетъ быть и уплотняясь. Растворъ его при этомъ быстро принимаетъ красный оттѣнокъ, который при стояніи переходитъ въ интенсивный синефіолетовый. При небольшомъ количествѣ этого продукта эта легкая измѣняемость его на воздухѣ сказалось и на вышеприведенныхъ анализахъ.

Въ большомъ количествѣ были получены тѣ-же продукты при помощи магній-органическихъ соединеній, послѣ чего они нами еще разъ были проанализированы и полнѣе изучены со стороны ихъ свойствъ, что мы излагаемъ въ слѣдующемъ отдѣлѣ.

Дѣйствіе магнійбромпиррола на бензофенонъ.

(При уч. А. П. Терентьева).

Для этихъ опытовъ мы брали въ одной серіи опытовъ по 6,7 гр. пиррола, въ другой — по 13,4 гр. пиррола. Пирролмагній

бромидъ получался изъ 2,4 гр. магнія, 20 гр. бромистаго этила и пиррола въ эфирномъ растворѣ. Въ обѣихъ серіяхъ опытовъ на получавшійся Mg-органическій продуктъ мы дѣйствовали 18 гр. бензофенона въ эфирномъ-же растворѣ.

Не смотря не медленное введеніе бензофенона, при взаимодѣйствіи его съ магнійбромпирроломъ наблюдалось довольно сильное разогрѣваніе, которое приходилось умѣрять охлажденіемъ колбы холодной водой. Въ результатѣ — жидкость темнѣла и выпадалъ оранжевый осадокъ комплекснаго магній-органическаго соединенія. Послѣ введенія всего бензофенона реакціонная смѣсь оставлялась на $1/_2$ часа при обыкновенной температурѣ; подъ конецъ-же, въ теченіе 5 минутъ нагрѣвалась до кипѣнія, охлаждалась и разлагалась холодной водой, при чемъ въ первой серіи опытовъ къ этой водѣ прибавлялся хлористый аммоній, а во второй — соляная кислота.

По разложеніи, вещество извлекалось нѣсколько разъ эфиромъ, который затѣмъ удалялся изъ вытяжки на водяной банѣ при отсасываніи въ вакуумѣ. По окончаніи этой операціи были получены густые смолообразные продукты, которые, въ одной серіи опытовъ а именно — опытовъ съ избыткомъ пиррола, выдѣляли кристаллы, особенно — при отсасываніи на пористой глиняной тарелочкѣ; въ другой же серіи опытовъ, — безъ избытка пиррола, не смотря на продолжительное стояніе не выдѣлялось никакихъ кристалловъ; въ этомъ послѣднемъ случаѣ продукты нами растворялись въ бензолѣ и обрабатывались лигроиномъ. Въ результатѣ, — въ первомъ случаѣ нами были получены кристаллы, плавившіеся при 264°, во второмъ — твердое аморфное вещество, разлагавшееся, при попыткахъ его плавленія, ок. 170°.

Кристаллическое вещество съ темп. плавл. 264°, выдѣленное въ количествѣ ок. 30% теоріи, для очищенія перекристаллизовывалось изъ спирта, а затѣмъ — бензола, послѣ чего оно получалось въ видѣ совершенно безцвѣтныхъ кристалловъ.

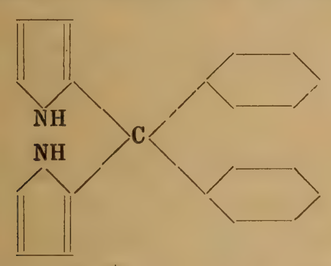
Анализъ этого вещества далъ слѣдующіе результаты:

I. Навѣска	0,1355 гр.;	CO_2 — 0,4195 гр.;	H_2O — 0,0754 гр.	
II. „	0,1350 гр.;	„ — 0,4190 гр.;	„ — 0,0750 гр.	
III. „	0,1930 гр.;	Азота 16,3 куб. сант.	при 19° и 746 мм.	
IV. „	0,1870 гр.;	„ 16,1 „	„ „ 21° и 744 мм.	

Для $C_{21}H_{18}N_2$.	Вычислено:	%C — 84,52;	%H — 6,08;	%N — 9,40.
	Найдено I	„ — 84,43;	„ — 6,23;	III — 9,47.
	„ II	„ — 84,64;	„ — 6,20;	IV — 9,54.

На основаніи этихъ данныхъ ясно было, что этотъ продуктъ, полученный при взаимодѣйствіи магнійбромпиррола съ бензофенономъ въ присутствіи соляной кислоты идентиченъ съ выше— описанномъ продуктомъ, полученнымъ при простой конденсаціи пиррола съ бензофенономъ, и есть дипиррилдифенилметанъ.

Полученіе этого продукта при помощи магній органическаго соединенія было важно въ томъ отношеніи, что оно яснѣе, чѣмъ простая конденсація, указывала на строеніе этого вещества, ибо изъ пиррольныхъ магній-органическихъ соединеній, какъ извѣстно, получаются при обычныхъ условіяхъ лишь α- и n-пиррольныя соединенія. Но такъ какъ въ этомъ соединеніи, какъ это показали послѣдующія опредѣленія, остались два подвижныхъ водородныхъ атома въ иминныхъ группахъ, то ясно, что вопросъ о строеніи этого вещества рѣшается въ сторону α-продукта:



Изъ 0,2100 гр. этого вещества, по методу Чугаева-Церевитинова (измѣненному нами въ томъ отношеніи, что вмѣсто амиловаго эфира мы брали ксилолъ, а вмѣсто іодистаго метила-іодистый пропилъ, и оперировали не съ эфирнымъ, а съ индивидуальнымъ магній-органическимъ соединеніемъ) на глицериновой банѣ при 80° нами было получено 32,3 куб. сант. сырого газа при 19° и 745 мм. давл. Это соотвѣтствуетъ на 1 гр.—мол. вещ.— 1,84 гр.—мол. газа, что и указываетъ на присутствіе въ дипиррилдифенилметанѣ двухъ свободныхъ иминныхъ остатковъ.

Второе вещество, аморфное, которое нами было получено при вышеописанномъ опытѣ въ количествѣ ок. 3-хъ граммъ, дало при анализѣ слѣдующіе результаты:

I. Навѣска	0,1144 гр.;	CO_2 — 0,3432 гр.;	H_2O — 0,0637 гр.
II. „	0,0890 гр.;	„ — 0,2670 гр.;	„ — 0,0487 гр.
III. „	0,1390 гр.;	Азота 6,65 куб. сант.	при 17°,5 и 750 мм.
IV. „	0,1533 гр.;	„ 7,15 „ „	„ 17°,5 и 750 мм.

Для $C_{17}H_{15}NO$.	Вычислено:	%C — 81,89;	%H — 6,04;	%N — 5,62.
	Найдено: I	„ — 81,82;	„ — 6,23;	III — 5,45.
	„ II	„ — 81,82;	„ — 6,12;	IV — 5,31.

На основаніи этихъ данныхъ видно было, что это есть пирридилдифенилкарбинолъ, который получается съ магній-органическимъ соединеніемъ по уравненію:

$$\text{(NH)}\,MgBr + OC(C_6H_5)_2 = \text{(NH)}\,C(C_6H_5)_2\,O.MgBr$$

$$\text{(NH)}\,C(C_6H_5)_2\,OMgBr + H_2O = \text{(NH)}\,C(C_6H_5)_2\,OH + BrMg(OH).$$

Вещество это растворимо въ эфирѣ, спиртѣ, бензолѣ, бромоформѣ, уксусной кислотѣ.

Этотъ алкоголь аналогиченъ тіэнилдифенилкарбинолу, полученному В. Тома [1]):

$$\text{(S)}\,C(C_6H_5)_2\,OH$$

отъ котораго онъ отличается лишь особенностями пиррольнаго кольца, сравнительно съ тіофеновымъ, но на который весьма похожъ по способности переходить въ красящее вещество совершенно аналогичнаго типа, о которомъ подробнѣе мы говоримъ въ слѣдующемъ отдѣлѣ.

О красящемъ веществѣ изъ пирилдифенилкарбинола.

Полученный изъ пиррола и бензофенона пиррилдифенилкарбинолъ, оказался обладающимъ способностью въ высшей степени легко переходить подъ вліяніемъ, какъ минеральныхъ-H_2SO_4 и HCl – кислотъ, такъ и органическихъ—CH_3COOH, $(COOH)_2$-въ красящее вещество ярко-краснаго цвѣта.

При нейтрализаціи кислыхъ растворовъ ѣдкими щелочами, содой и амміакомъ, красная окраска исчезаетъ, и вещество принимаетъ свѣтло-желтый цвѣтъ. При новомъ подкисленіи опять появляется ярко-красная окраска. При возстановленіи цинковой

---

[1]) C. R., **146**, 642 [*1908*].

пылью съ соляной кислотой вещество переходитъ быстро въ лейко-соединеніе.

Все это говоритъ о томъ, что пиррилдифенилкарбинолъ есть цвѣтное основаніе, способное съ кислотами, подобно трифенилметановымъ соединеніямъ, переходить въ пигменты по уравненію:

$$NH,\ HO\!-\!C(C_6H_5)(C_6H_5) + HCl = H_2O + N(HCl)\!=\!C(C_6H_5)(C_6H_5)$$

Соотвѣтствующее этому пигменту лейко-соединеніе, получающееся изъ него при дѣйствіи цинковой пыли и соляной кислоты, будетъ:

$$NH,\ H\!-\!C(C_6H_5)(C_6H_5)$$

В. Тома, наблюдавшій наступленіе подобной же окраски при дѣйствіи кислотъ на тіэнилдифенилкарбинолъ [1]), высказалъ предположеніе, что таковая зависитъ отъ образованія изъ этого соединенія вещества хиноловаго типа.

$$S,\ C_6H_5\!-\!C\!=\!C_6H_4(H)(OH)$$

но для нашего соединенія, вслѣдствіе сильной способности пиррольнаго ядра изомеризоваться, болѣе вѣроятной намъ кажется форма съ измѣненнымъ пиррольнымъ кольцемъ, приведенная выше.

На воздухѣ и на свѣту пиррилдифенилкарбинолъ, подобно тіенилдифенилкарбинолу, мало-по-малу становится болѣе сильно окрашеннымъ; растворъ же въ бромоформѣ принимаетъ ярко-фіолетовый цвѣтъ.

При изученіи литературы пиррольныхъ и индольныхъ соединеній мы нашли, что, если нашъ пигментъ среди чисто пиррольныхъ соединеній является первымъ пигментомъ этого рода, то среди индольныхъ соединеній былъ полученъ аналогичный про-

---

[1]) Bull. [4], 5, 730 [*1909*].

дуктъ еще въ 1909 году А. Эллингеромъ и К. Фламмандомъ [1]) изъ соотвѣтствующаго трииндилкарбинола, въ свою очередь синтезированнаго изъ β-индолалдегида:

$$\text{(indolyl)}\,C(OH)(C_8H_7N)_2 \rightarrow \text{(indolenine)}{=}C(C_8H_7N)_2 \cdot HCl$$

При стояніи пиррилдифенилкарбинолъ, мѣняя свою окраску, постепенно уплотняется. Молекулярный вѣсъ свѣжеприготовленнаго продукта оказывается ниже, чѣмъ продукта нѣкоторое время постоявшаго, какъ при опредѣленіи въ бензолѣ, такъ и въ бромоформѣ, изъ которыхъ мы приведемъ данныя, полученныя въ опытахъ съ бензоломъ.

1. Опыты со свѣжеприготовленнымъ алкоголемъ:

0,1600 гр. вещества въ 17 гр. C_6H_6 дали депрессію — 0°,152.

Отсюда $M = 310$.

0,3830 гр. вещества въ 17 гр. C_6H_6 дали депрессію — 0°,351.

Отсюда $M = 321$.

2. Опыты съ постоявшимъ на воздухѣ алкоголемъ:

0,3580 гр. вещества въ 17,8 гр. C_6H_6 дали депрессію — 0°,225.

Отсюда $M = 474$.

0,3580 гр. вещества въ 21,1 гр. C_6H_6 дали депрессію — 0°,183.

Отсюда $M = 464$.

Еще менѣе постоянно само красящее вещество, получающѐеся изъ этого алкоголя дѣйствіемъ на него сухого хлористаго водорода въ эфирномъ растворѣ. Въ этихъ условіяхъ оно выпадаетъ въ видѣ зеленовато-чернаго порошка, который послѣ фильтраціи и сушенія въ вакуумѣ замѣтно выдѣляетъ хлористый водородъ. Анализъ этого вещества по Каріусу, произведенный даже вскорѣ послѣ полученія соли въ сухомъ состояніи, приводитъ къ цифрамъ 11,39% и 11,93%, вмѣсто требуемыхъ по теоріи 13,26%.

Опыты крашенія этой краской тканей, дающіе малиново-красные тоны, довольно устойчивые при кипяченіи съ водой, а также при обработкѣ мыломъ и бисульфитомъ, подтверждаютъ, что азотный атомъ пиррольнаго кольца, дѣйствительно, играетъ въ этомъ веществѣ роль ауксохромной группы.

---

[1]) Zeit. physiol. Ch., **62**, 276 [*1904*]; **71**, 7 [*1911*]; **78**, 365 [*1912*].

По общей структурѣ это красящее вещество изъ пиррилдифенилкарбиноля слѣдуетъ, конечно, отнести къ ряду красокъ аналогичныхъ трифенилметановымъ пигментамъ; но въ то же время слѣдуетъ отмѣтить, что его окраска, по всей вѣроятности, стоитъ въ связи съ изомеризаціей пиррольнаго кольца изъ системы съ вторичнымъ азотнымъ атомомъ въ систему съ третичнымъ азотнымъ и атомомъ отходящей отъ кольца боковой связью фульвеноваго типа, отъ которой, какъ предполагается, зависитъ окраска и естественныхъ пиррольныхъ пигментовъ—гемина и хлорофилла.

CH
Фульвенъ.

N
Пирролъ.

Такимъ образомъ, если, съ одной стороны и въ извѣстной степени пиррольныя красящія вещества и походятъ на вещества съ хиноиднымъ строеніемъ:

HC
CR_2
Хиноидн. пигменты.

N
CR_2
Пиррольн. пигменты.

то съ другой стороны, они имѣютъ и нѣкоторыя особенности, скорѣе сближающія ихъ съ окрашенными соединеніями фульвена и дифлуорена. Къ соединеніямъ этого же ряда, какъ указываютъ О. Пилоти и С. Таннгайзеръ [1]), слѣдуетъ отнести и окрашенный продуктъ, получающійся при окисленіи билинкарбоновой кислоты, а именно — такъ наз. — дегидробилиновую кислоту, а также и ксантобилирубиновую кислоту, служившую въ послѣднее время предметомъ изученія Г. Фишера и Г. Розе [2]), которыя не имѣютъ уже никакого отношенія къ трифенилметановымъ производнымъ, но принадлежатъ также къ группѣ пиррольныхъ естественныхъ пигментовъ, какъ и geминъ съ хлорофилломъ.

---

[1]) Ber., **45**, 2393 [*1912*].

[2]) Zeit. physiol. Chem., **89**, 255 [*1914*].

Изъ лабораторіи органической химіи Императорскаго Московскаго Университета.

О природѣ и строеніи трипиррола.

В. В. Челинцева, Б. В. Тронова и Б. И. Воскресенскаго.

Подъ вліяніемъ кислотъ пирролъ, какъ извѣстно, полимеризуется, образуя, такъ называемый „красный пирролъ“, представляющій изъ себя, повидимому,—смѣсь различныхъ продуктовъ, нерастворимыхъ ни въ органическихъ, ни въ неорганическихъ растворителяхъ, и поэтому пока продолжающій оставаться нераздѣленнымъ на компоненты — смѣсь, отвѣчающую по анализу приблизительно составу:

$$C_{12} : H_{14} : N_2 : O.$$

Можно думать по даннымъ Андерсона [1]), Вейделя и Чіамичіана [2]), что процессъ уплотненія пиррола въ красный пирролъ сопровождается комбинаціей реакціи конденсаціи пиррольныхъ колецъ съ реакціями глубокаго распада и послѣдующаго окисленія образующихся соединеній.

Первой стадіей этого сложнаго процесса, повидимому, и является образованіе продукта конденсаціи изъ трехъ пиррольныхъ колецъ, которому Деннштедтъ и далъ названіе трипиррола. По крайней мѣрѣ, этотъ болѣе опредѣленный и менѣе сложный, чѣмъ красный пирролъ, продуктъ образуется довольно гладко по даннымъ Деннштедта и Фойгтлендера [3]) въ томъ случаѣ, если пирролъ въ теченіе весьма небольшого времени обработать 20%—соляной кислотой, продуктъ реакціи — быстро промыть избыткомъ воды, нейтрализовать амміакомъ и извлечь эфиромъ.

На основаніи элементарнаго анализа хлористоводородной соли этого продукта Деннштедтъ далъ ему формулу:

$$(C_4H_4NH)_3 \,.\, HCl$$

откуда вытекала для трипиррола, какъ полимера пиррола, формула

$$(C_4H_4NH)_3.$$

---

1) Lieb. Ann. **105**, 70.

2) Ber., **13**, 65 [*1880*].

3) Ber., **27**, 476 [*1894*].

Далѣе на основаніи превращенія этого продукта въ индолъ съ отщепленіемъ одной молекулы амміака и молекулы пиррола Денштедтъ пришелъ къ заключенію, что трипирролу, по всей вѣроятности, соотвѣтствуетъ строеніе слѣдующаго рода:

NH NH NH

Исходя изъ этой формулы, образованіе изъ трипиррола индола Денштедтъ выразилъ схемой:

NH NH NH → CH = CH — ; CH = CH — ; NH + NH_3 + NH.

Что же касается образованія изъ трипиррола краснаго пиррола, то этотъ вопросъ былъ оставленъ Денштедтомъ въ сторонѣ, въ виду, вѣроятно, неопредѣленности состава трипиррола, или, можетъ быть, и нѣкоторой неувѣренности въ томъ, является ли дѣйствительно трипирролъ тѣмъ продуктомъ, изъ котораго уже затѣмъ образуется красный пироллъ.

Данное Денштедтомъ строеніе для трипиррола было до извѣстной степени закрѣплено далѣе полученіемъ [1]) изъ α- и β-монозамѣщенныхъ пиррольныхъ соединеній и α, β-дизамѣщенныхъ его дериватовъ продуктовъ бинарнаго типа, логически вытекавшихъ изъ приведеннаго построенія для трипиррола:

R . NH NH . R ; R . NH NH . R ; R . R . NH NH . R . R

и дающихъ при разрушеніи, въ условіяхъ нагрѣванія съ сѣрной кислотой, соотвѣтствующія предыдущему, замѣщенныя производныя индола.

[1]) Ber., **20**, 856; **21**, 1480; **21**, 1921; **21**, 3439 [*1887* и *1888*].

Это строеніе, данное трипирролу въ 80-хъ годахъ, т. е. почти на зарѣ развитія химіи пиррольныхъ соединеній, переносится далѣе въ обзорахъ и руководствахъ различныхъ авторовъ безъ всякихъ измѣненій вплоть до нашихъ дней.

А между тѣмъ, свойства чистаго трипиррола являются далеко неясными и весьма своеобразными: напр., уже почти тотчасъ-же, послѣ выдѣленія его въ свободномъ состояніи, онъ изъ маслянистаго продукта переходитъ въ продуктъ кристаллическій, повидимому еще болѣе полимерный, въ концѣ концовъ плавящійся, по даннымъ Денннштедта при 121° и болѣе уже не растворяющійся въ эфирѣ; но ни для того, ни для другого продукта Денннштедтомъ не были приведены ни анализы, ни болѣе подробныя свѣдѣнія относительно ихъ свойствъ.

Въ виду большого интереса, представляемаго реакціями конденсацій пиррола и его дериватовъ, какъ съ теоретической стороны, такъ и со стороны ихъ значенія для выясненія процессовъ образованія хлорофилла и гемина въ организмахъ растеній и животныхъ, мы для болѣе подробнаго изученія этого рода уплотненій поставили цѣлый рядъ опытовъ. Въ результатѣ этой работы мы получили такія данныя, которыя показываютъ, что принятая для трипиррола формула Денннштедта не отвѣчаетъ дѣйствительности, что эта формула должна быть перестроена на новыхъ основаніяхъ, и что вообще трипирролъ представляетъ изъ себя продуктъ нѣсколько иныхъ свойствъ, чѣмъ можно было думать о немъ на основаніи тѣхъ немногихъ данныхъ, которыя были сообщены въ статьяхъ Денннштедта въ 1887—1888 гг. и которыя затѣмъ вошли въ обзоры и монографіи по пирроловымъ соединеніямъ.

Параллельно опытамъ съ простымъ пирроломъ мы для выясненія тѣхъ-же процессовъ конденсаціи продѣлали соотвѣтствующіе этому опыты и съ *n*-замѣщенными его дериватами, и данныя этихъ опытовъ, сверхъ того, съ тѣми-же цѣлями, мы сопоставили, далѣе, съ новѣйшими результатами соотвѣтствующихъ изслѣдованій въ другихъ областяхъ, и особенно — въ области индола; полученные при этомъ результаты излагаемъ въ нижеприведенныхъ параграфахъ.

Полученіе трипиррола и изученіе его измѣненій при стояніи на воздухѣ.

Трипирролъ, какъ въ видѣ его хлористо-водородной соли, такъ и въ индивидуальномъ состояніи, получался нами изъ пир-

рола въ различныхъ средахъ — или въ абсолютномъ эфирѣ — по Денштедту [1]), или въ абсолютномъ бензолѣ, въ средѣ котораго, какъ мы нашли, получать его лучше, чѣмъ въ средѣ эфира.

Денштедтъ получалъ хлористо-водородную соль трипиррола путемъ пропусканія сухого хлористаго водорода въ эфирный растворъ пиррола; мы-же оперировали съ бензольнымъ растворомъ пиррола, въ которомъ на 13,5 гр. пиррола приходилось 350 гр. бензола, причемъ — во время опыта охлаждали колбу холодной водой; по образованіи первыхъ порцій соли трипиррола на стѣнкахъ колбы начиналъ осѣдать осадокъ, что наблюдалось приблизительно уже черезъ 10 минутъ послѣ начала опыта; хлористый водородъ въ опытахъ съ указаннымъ количествомъ пиррола пропускался всего около 40 минутъ, послѣ чего колба закупоривалась и оставлялась стоять въ теченіе сутокъ, причемъ въ ней выдѣлялось большое количество кристалловъ, которые собирались, промывались чистымъ бензоломъ и ставились въ вакуумъ.

Эта соль, въ видѣ хорошо образованныхъ кристалловъ, обладала всѣми тѣми особенностями, о которыхъ сообщалъ Денштедтъ, и по анализу на галоидъ вполнѣ отвѣчала его даннымъ, подходя въ то же время ближе къ теоретическимъ требованіямъ, чѣмъ даже эти послѣднія:

I. Анализъ нашего вещества:

Навѣска 0,1600 гр.: по Каріусу получено AgCl — 0,0984 гр.

II. Анализъ вещества Денштедта:

Навѣска 0,1660 гр.; по Каріусу получено AgCl — 0,1034 гр.

$C_{12}H_{15}N_3.HCl$. Вычислено: %Cl — 14,99.
Найдено: I „ — 15,21.
II „ — 15,36.

Индивидуальный трипирролъ получался нами или изъ откристаллизованной соли, или прямо изъ пиррола, минуя стадію выдѣленія соли въ кристаллическомъ состояніи; и въ томъ, и въ другомъ случаѣ получались одинаковые результаты.

Для непосредственнаго полученія трипиррола изъ пиррола по Денштедту мы обрабатывали послѣдній, въ количествѣ 30 гр., 125-ью куб. сант. 20% соляной кислоты, въ теченіе около двухъ минутъ, послѣ чего быстро разбавляли реакціонную смѣсь 600 куб. сант. воды и черезъ три минуты послѣ этого, по раствореніи соли, обрабатывали смѣсь амміакомъ до

---

[1]) Ber., **21**, 1478 [*1888*].

полнаго выдѣленія осадка, послѣ чего смѣсь, черезъ 5 минутъ, дважды извлекали эфиромъ; при этомъ получалось два вещества — одно — нерастворявшееся въ эфирѣ, аморфное и быстро принимавшее совершенно красный цвѣтъ, другое — хорошо растворявшееся въ эфирѣ и выдѣлявшееся изъ него, при испареніи въ вакуумѣ, въ видѣ легкаго кристаллическаго порошка желтаго цвѣта.

Этимъ путемъ изъ 30 гр. пиррола намъ удавалось получить около 11 гр., т. е. около 36% кристаллическаго трипиррола и около 18 гр., т. е. 60% краснаго аморфнаго порошка, по виду совершенно напоминавшаго красный пирролъ.

При нѣкоторомъ видоизмѣненіи методики Денштедта, а именно, при уменьшеніи концентраціи соляной кислоты, путемъ послѣдовательныхъ опытовъ, до 15%, и увеличеніи быстроты извлеченія трипиррола эфиромъ, путемъ приливанія эфира къ смѣси до обработки послѣдней аммiакомъ, удалось повысить выходъ кристаллическаго трипиррола, за счетъ аморфнаго вещества, до значительныхъ размѣровъ, а именно до полученія изъ 10 гр. пиррола около 8 гр. кристаллическаго трипиррола, т. е. до 80%.

При полученіи трипиррола въ средѣ бензола, въ которомъ индивидуальный трипирролъ хорошо растворимъ, онъ выдѣлялся нами изъ бензола, путемъ приливанія къ послѣднему сухого лигроина, при сильномъ охлажденіи раствора до кристаллизаціи бензола; полученный такимъ образомъ продуктъ, хорошо промытый на фильтрѣ уже при обыкновенной температурѣ чистымъ лигроиномъ, имѣлъ видъ совершенно свѣтлаго порошка, лишь слегка окрашеннаго въ желтый цвѣтъ.

Полученный такимъ образомъ кристаллическій продуктъ плавился около 86°—90°; расплавленный въ прозрачную жидкость, онъ, при повышеніи температуры, до 130° начиналъ разлагаться; не смотря на нѣсколько пробъ съ нѣсколькими перекристаллизаціями изъ бензола въ смѣси съ лигроиномъ, начальная точка его плавленія оставалась той же, нисколько не усиливаясь въ рѣзкости.

Это отсутствіе рѣзкости въ точкѣ плавленія мы объясняемъ тѣмъ, что вещество это, будучи вынуто изъ вакуума на воздухъ, быстро начинаетъ измѣняться, и, какъ намъ удалось найти по анализамъ — именно — вслѣдствіе окисленія.

Анализы на N, сдѣланные даже почти тотчасъ же по полученіи этого продукта, несмотря на всѣ предосторожности, тща-

тельное высушиваніе и полное удаленіе галоида, даютъ неизмѣнно во всѣхъ случаяхъ нѣсколько меньшее количество N, чѣмъ требуется по теоріи; вмѣсто 20,89%, требуемыхъ для трипиррола, получается уже сразу на 1—1½% меньше; для примѣра приведемъ одинъ изъ этихъ анализовъ:

Навѣска 0,1482 гр.; получ. 25,7 куб. сант. N при 20° и 757 мм. давл.
Это состав. — 19,64% N.

Анализы вещества, послѣ нѣсколькихъ дней стоянія, даютъ еще болѣе низкій процентъ N; вотъ одинъ изъ такихъ анализовъ:

Навѣска 0.1559 гр.; получ 26,0 куб. сант. N при 17° и 749 мм. давл.
Это состав. — 19.11% N.

Параллельно пониженію содержанія азота понижается, съ теченіемъ времени, и содержаніе углерода и водорода, что можно видѣть изъ слѣдующихъ соотвѣтствующихъ предыдущихъ двухъ анализовъ, въ которыхъ вмѣсто требуемыхъ по теоріи для трипиррола С — 71,64% и Н — 7,47% были найдены значительно болѣе низкія цифры.

Анализъ вещества вскорѣ послѣ приготовленія:

Навѣска 0,1930 гр.; получ. CO_2 — 0,5008 гр.; H_2O — 0,1332 гр.
Это состав. С — 70,77%; Н — 7,70%.

Анализъ вещества спустя нѣсколько дней послѣ приготовленія:

Навѣска 0,1000 гр,; получ. CO_2 — 0,2542 гр.; H_2O — 0,0633 гр.
Это состав. С — 69,32%; Н — 7,08%.

Ничѣмъ инымъ, по нашему мнѣнію, какъ именно этимъ постепеннымъ окисленіемъ свободнаго трипиррола объясняется, что Денништедтъ, впервые изслѣдовавшій этотъ продуктъ, не далъ для него анализовъ, ограничившись упоминаніемъ, что анализы для него получаются лишь приближающіеся.

Что этотъ продуктъ при стояніи измѣняется, это, впрочемъ, замѣтилъ и Денништедтъ, но на это измѣненіе онъ взглянулъ лишь какъ на дальнѣйшее уплотненіе трипиррола въ продуктъ, плавящійся, какъ онъ указываетъ, при 121°, но отвѣчающій, по его словамъ, по анализу, попрежнему трипирролу; самый же анализъ и для этого продукта Денништедтомъ такъ же не былъ приведенъ.

Мы испытывали трипирролъ на плавленіе вторично приблизительно послѣ мѣсяца стоянія, затѣмъ—двухъ мѣсяцевъ стоянія и, наконецъ, 12 мѣсяцевъ стоянія, и нашли, что начальная точка

плавленія продукта съ теченіемъ времени не только не повышается, но даже понижается приблизительно до 70°, хотя, правда, вмѣстѣ съ тѣмъ предѣлы плавленія всего вещества расширяются до невѣроятныхъ размѣровъ, а именно до 124° и даже до 130°.

Это выше плавящаяся часть дѣлается, въ отличіе отъ неизмѣненнаго еще трипиррола, болѣе уже нерастворимой въ ацетонѣ, благодаря чему она была выдѣлена нами и отдѣльно проанализирована, причемъ нами получены были слѣдующіе результаты:

Анализъ на N:

Навѣска 0,1073 гр.; получ. 17,5 куб. сант. N при 19°,5 и 751 мм. давл.

Это состав. — 18,38% N.

Анализъ С и Н:

Навѣска 0,1407 гр.; получ. CO_2 — 0.3468 гр.; H_2O — 0,0869 гр.

Это состав. C — 67,22%; H — 6,89%.

Эта часть плавилась 124°—130°, съ сильнымъ выдѣленіемъ амміака, не измѣняясь, впрочемъ, при этомъ въ окраскѣ; но какого нибудь строго опредѣленнаго продукта съ точкой плавленія 121°, какъ пишетъ Денништедтъ, а тѣмъ болѣе продукта съ составомъ трипиррола, нами при этомъ не было получено.

Аморфное вещество, получающееся при самомъ приготовленіи трипиррола, нерастворяющееся въ эфирѣ, и быстро принимающее послѣ полученія красный цвѣтъ, весьма похоже на красный пирролъ. Тѣмъ не менѣе это вещество еще не есть красный пирролъ, ибо оно болѣе послѣдняго растворимо въ спиртѣ и уксусной кислотѣ; путемъ повторныхъ фракціонированныхъ осажденій изъ этихъ растворителей дѣйствіемъ эфира оно можетъ быть до извѣстной степени очищено, но въ то же время по содержанію N оно становится совершенно похожимъ на красный пирролъ, какъ можно видѣть изъ слѣдующаго анализа:

Навѣска 0,1738 гр.; получ. 21,0 куб. сант. N при 19°,5 и 743,5 мм. давл.

Для „краснаго пиррола“ $C_{12}H_{14}N_2O$. Треб. N — 13,9%.

Получено — 13,5%.

Послѣ дальнѣйшаго уплотненія этотъ продуктъ можетъ перейти и въ красный пирролъ; какъ видно по предыдущему, къ нему постепенно приближается при стояніи на воздухѣ и кристаллическій трипирролъ по схемѣ:

$$nC_{12}H_{15}N_3 \xrightarrow[(+H_2O-NH_3)]{+O''-NH''} (C_{12}H_{14}N_2O)n$$

Выдѣленіе амміака при этой реакціи было опредѣлено количественно Вейделемъ и Чіамичіаномъ [1]).

Соотвѣтственно этому, повышается постепенно съ теченіемъ времени и молекулярный вѣсъ вещества, который мы вначалѣ опредѣляли и въ $CHBr_3$ и въ C_6H_6, а затѣмъ — только въ C_6H_6, въ которомъ продуктъ продолжалъ хорошо растворяться, и опредѣляли до тѣхъ поръ, пока продуктъ не превратился въ вещество, частью нерастворимое и въ немъ.

Опредѣленіе молекулярнаго вѣса свѣже-приготовленнаго трипиррола:

0,1457 гр. вещества въ 42,95 гр. $CHBr_3$ дали депрессію — 0°,185.

Отсюда $M = 264$.

0,3318 гр. вещества въ 42,95 гр. $CHBr_3$ дали депрессію — 0°,401.

Отсюда $M = 277$.

Опредѣленіе молекул. вѣса трипиррола послѣ двухъ дней стоянія:

0,1745 гр. вещества въ 17,5 гр. C_6H_6 дали депрессію — 0°,161.

Отсюда $M = 311$.

0,2497 гр. вещества въ 17,5 гр. C_6H_6 дали депрессію — 0°,219.

Отсюда $M = 327$.

Опредѣленіе молекул. вѣса трипиррола послѣ мѣсяца стоянія:

0,2176 гр. вещества въ 17,8 гр. C_6H_6 дали депрессію — 0°,185.

Отсюда $M = 330$.

0,3992 гр. вещества въ 17,8 гр. C_6H_6 дали депрессію — 0°,305.

Отсюда $M = 368$.

По теоріи для $C_{12}H_{15}N_3$ требуется 201; отсюда видно, что трипирролъ при стояніи не только окисляется, но и уплотняется, хотя трудно смазать, можетъ ли онъ при этомъ обратиться въ красный пирролъ безъ участія кислотъ, или нѣтъ; во всякомъ случаѣ, какъ видно изъ приведенныхъ анализовъ, количество N, C и H въ немъ съ теченіемъ времени значительно уменьшается, тогда какъ количество O возрастаетъ.

Отношеніе трипиррола къ магній-органическимъ соединеніямъ.

При дѣйствіи магній-бромэтила на трипирролъ въ эфирномъ растворѣ выдѣляется газъ и выпадаетъ осадокъ желтаго цвѣта. При введеніи въ реакцію 3-хъ молекулъ магній-органич. соединенія на одну молекулу трипиррола, нами было замѣчено, что

[1]) Ber., 13, 65 [*1880*].

при этомъ остается безъ всякаго дѣйствія на триппиролъ не меньше половины взятаго магній-бромэтила. Въ связи съ дальнѣйшей обработкой магній-органич.-деривата трипиррола уксусноэтиловымъ эфиромъ, соотвѣтственно подобной-же, изученной нами реакціи при простомъ пирролѣ [1]), а также и уксуснымъ ангидридомъ по Оддо [2]), это обстоятельство навело насъ на мысль опредѣлить подвижные водородные атомы въ трипирролѣ.

Если-бъ вѣрна была формула, данная для трипиррола Деннштедтомъ:

NH NH NH

то, очевидно, не было бы никакихъ препятствій для замѣщенія магній-галоид.-остатками всѣхъ трехъ иминныхъ группъ въ трипирролѣ до образованія съ магній-бромэтиломъ три-магній-бромтрипиррола формулы:

NMgBr. NMgBr. NMgBr.

въ которой крайніе магній-галоид.-остатки могли бы перейти далѣе въ α-положенія и дать съ уксусноэтиловымъ эфиромъ или уксуснымъ ангидридомъ соединеніе формулы:

CH_3CO — — $COCH_3$

NH $NCOCH_3$ NH

соотвѣтственно тому, что въ этихъ же условіяхъ даетъ простой пирролъ.

Но, на самомъ дѣлѣ, оказалось, что мы не только не получили этого соединенія, а даже и при опредѣленіи выдѣляющагося изъ трипиррола, при дѣйствіи магній-бромэтила или магній-іодпропила, газа не получили тѣхъ количествъ этого послѣдняго, какія требуются для него по вышеприведенной формулѣ Деннштедта.

Это опредѣленіе подвижныхъ водородныхъ атомовъ въ три-

---

[1]) Ж. Р. Х. О., **46**, 1399 [*1914*].

[2]) Ber., **43**, 1012; Gaz. chim. Ital., **39**, I, 649.

пирролѣ мы производили по способу Чугаева-Церевитинова [1]), измѣнивши его въ томъ направленіи, какъ мы указывали раньше, а именно — взявши вмѣсто амиловаго эфира ксилолъ, а вмѣсто іодистаго метила — іодистый пропилъ, изъ котораго съ магніемъ въ средѣ ксилола получали индивидуальное магній-органич. соединеніе, на которое и дѣйствовали трипирроломъ.

Послѣ работъ Гесса [2]), впрочемъ, можно было опасаться, что съ магній-органич.-соединеніями будутъ реагировать не только *n*-водородные атомы, но и α-водородные атомы, по крайней мѣрѣ боковыхъ пиррольныхъ ядеръ. Для выясненія этого вопроса, прежде чѣмъ ставить опыты съ трипирроломъ, мы подвергли испытанію съ этой стороны простой пирролъ, *n*-метилпирролъ и α-ацетилпирролъ.

Эти опыты, производившіеся нами при 80°, съ десятернымъ приблизительно количествомъ магній-органич.-соединенія, показали намъ, что при дѣйствіи на магній-органич.-соединеніе пиррольныхъ веществъ ихъ иминныя группы реагируютъ весьма энергично, выдѣляя весь приходящійся на нихъ газъ въ теченіе какихъ-нибудь 6 — 8-ми минутъ; тогда какъ для полученія слѣдующихъ объемовъ газа, приходящихся, вѣроятно, уже на α-водородные атомы пиррольнаго ядра, требуется продолжительность опытовъ до 2 и болѣе часовъ; да и Гессъ замѣчаетъ, что у него въ опытахъ α-водородные атомы замѣщались лишь послѣ продолжительнаго нагрѣванья *n*-замѣщенныхъ продуктовъ съ магній-органич. соединеніями въ теченіе нѣсколькихъ часовъ.

При этихъ опытахъ нами были получены слѣдующіе результаты:

1. (пирролъ, NH) далъ съ C_3H_7MgJ на 1 гр.-мол. вещества 1 гр.-мол. C_3H_8.

2. (*n*-метилпирролъ, NCH_3) не далъ съ C_3H_7MgJ въ теченіи 6 — 8 мин. совсѣмъ газа.

3. (α-ацетилпирролъ, $COCH_3$, NH) далъ съ C_3H_7MgJ на 1 гр.-мол. вещества 1 гр.-мол. C_3H_8.

[1]) Ber., **35**, 3912 [*1902*]; **40**, 2023 [*1907*] и слѣд.
[2]) Ber., **47**, 1416 [*1914*].

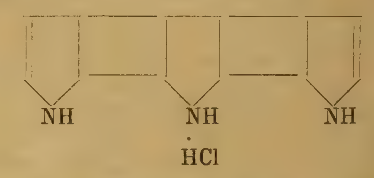
При доведеніи продолжительности опытовъ до $^1/_2$ часа и изъ *n*-метилпиррола было получено нѣкоторое количество газа, впрочемъ не превысившее даже и при этой длительности опыта на 1 гр.-мол. вещества всего 0,3 гр.-мол. газа.

Получивши такія ясныя и опредѣленныя указанія, мы поставили опыты и съ трипирроломъ; и въ результатѣ этихъ опытовъ получили слѣдующія данныя:

I. Навѣска 0,1304 гр. вещества дала 21,2 куб. сант. газа при 19° и 744 мм. давл., что составляетъ на 1 гр.-мол. трипиррола 1,31 гр.-мол. C_3H_8.

II. Навѣска 0,2467 гр. вещества дала 39,8 куб. сант. газа при 19° и 743 мм. давл., что составляетъ на 1 гр.-мол. трипиррола 1,29 гр.-мол. C_3H_8.

Результаты получились самые неожиданные; желая ихъ себѣ еще яснѣе представить и въ отношеніи хлористо-водородной соли трипиррола, мы подвергли подобному же опыту и эту послѣднюю, въ которой, какъ извѣстно, по даннымъ Денннштедта, подтвердившимся и на нашихъ опытахъ, на молекулу трипиррола приходится одна молекула хлористаго водорода.

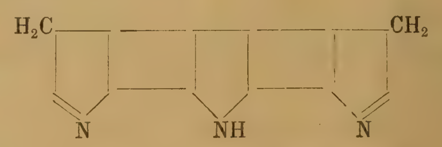


Получились результаты, подтвердившіе предыдущіе опыты:

Навѣска 0,1244 гр. соли дала 28,9 куб. сант. газа при 17° и 748 мм. давл., что составляетъ на 1 гр.-мол. соли 2,24 гр.-мол. C_3H_8.

Вычитая отсюда количество газа, которое приходится на молекулу хлористаго водорода, а именно 1 гр.-мол., получаемъ цифру близкую къ предыдущимъ, а именно въ 1,24 гр.-мол.

На основаніи этихъ данныхъ ясно, что въ молекулѣ трипиррола имѣется всего лишь одинъ иминный водородный атомъ, и что, слѣдовательно, формула, данная для него Денннштедтомъ, предполагающая въ немъ три иминныхъ водородныхъ атома, не вѣрна; правда, у этой формулы можетъ быть таутомерная — съ одной иминной группой:



но, какъ таутомерная, она должна была-бы, при дѣйствіи магнійорганическаго соединенія, переходить въ предыдущую, съ тремя

иминными группами, и давать въ конечномъ результатѣ разложенія не 1, а 3 гр.-мол. C_3H_8.

Принимая во вниманіе это обстоятельство, мы полагаемъ, что трипирролу должна быть дана, въ соотвѣтствіи съ этимъ новымъ фактомъ, и новая формула, которая-бы, отвѣчая на всѣ свойства трипиррола, въ то-же время охватывала-бы и выше указанный фактъ; мы полагаемъ, что этимъ требованіямъ могутъ удовлетворить слѣдующія двѣ формулы:

N N NH и N N HN

Эти формулы нисколько не хуже чѣмъ формула Денштедта могутъ пояснять: 1) образованіе изъ трипиррола-индола, амміака и пиррола; 2) полученіе соли съ одной молекулой хлористаго водорода, и даже больше—онѣ могутъ пояснить превращеніе въ такую соль даже лучше, чѣмъ предыдущая формула, ибо онѣ ближе стоятъ къ такимъ соединеніямъ, какъ, напримѣръ, гуанидинъ, амидины и т. п. соединенія, которыя очень часто, при наличности нѣсколькихъ азотныхъ атомовъ, даютъ соли какъ разъ съ одной молекулой хлористо-водородной кислоты; 3) благодаря присутствію въ этихъ формулахъ углеродныхъ атомовъ, связанныхъ одновременно съ двумя азотными атомами, какъ въ мочевинѣ и амидинахъ, эти формулы легче могутъ объяснить и легкую разлагаемость трипиррола съ выдѣленіемъ амміака, какой онъ подвергается уже при простомъ нагрѣваніи до 130°; наконецъ, 4) эти формулы показываютъ, что иминная группа въ молекулѣ трипиррола—только одна, что отвѣчаетъ и вышеуказанному отношенію трипиррола къ магній-органическимъ соединеніямъ.

Неустойчивость азотистыхъ группъ въ молекулѣ трипиррола формула Денштедта, въ сущности, даже не поясняла, ибо при группировкѣ атомовъ даваемой ею, не видно, почему эти иминныя группы должны легко выдѣляться изъ молекулы трипиррола въ видѣ амміака; тогда-какъ для соединеній типа мочевины или амидиновъ это — обычное явленіе.

Вслѣдствіе неустойчивости молекулы трипиррола намъ не уда-

лось получить изъ него никакихъ опредѣленныхъ дериватовъ, не смотря ни на какія предосторожности, хотя ясно, что трипирролъ вступаетъ въ разнообразнѣйшія реакціи. Такъ, при конденсаціи съ ацетономъ въ присутствіи соляной кислоты, онъ превращается въ продуктъ, по разложеніи котораго амміакомъ получается свѣтло-желтое вещество, кристаллизующееся изъ спирта съ бензоломъ, при плавленіи разлагающееся около 150°, содержащее N въ количествѣ 15,94% и обладающее молекулярнымъ вѣсомъ въ 559, отвѣчающее какъ будто-бы формулѣ:

$$2C_{12}H_{12}N_3 : 3C\ (CH_3)_2,$$

но при стояніи измѣняющееся еще глубже, изученіе котораго по этому нами не было продолжено пока далѣе.

При дѣйствіи на магній-дериватъ трипиррола уксуснаго ангидрида при обыкновенной температурѣ получается ярко желтый осадокъ, который по разложеніи даетъ продуктъ, хорошо растворяющійся въ ацетонѣ, уксусной кислотѣ, спиртѣ, но не растворяющійся въ эфирѣ, — продуктъ, дающій съ хлористымъ водородомъ аморфное вещество коричневаго цвѣта, съ $PtCl_4$—осадокъ темно-краснаго цвѣта, продуктъ, содержащій N всего лишь 9,43%, но продуктъ то же нестойкій, измѣняющійся съ теченіемъ времени и также оставленный нами, поэтому, пока безъ дальнѣйшаго изслѣдованія.

Тѣмъ болѣе, не могли привести, какъ намъ это ясно теперь, ни къ какимъ опредѣленнымъ результатамъ и опыты дѣйствія на трипирролъ іодистоводородной кислоты въ уксусной кислотѣ и алкоголята натрія, предпринятые Г. Фишеромъ и Е. Бартоломеусомъ [1]), о чемъ они и сообщаютъ въ своихъ работахъ.

Не останавливаясь на получающихся при этомъ сложныхъ продуктахъ, мы, съ цѣлью провѣрки данной нами выше формулы, предприняли, далѣе, опыты съ *n*-замѣщеннымъ пирроломъ, результаты которыхъ приводимъ ниже.

Опыты конденсаціи *n*-метилпиррола.

Денннштедтъ конденсировалъ при помощи HCl и α-, и β- замѣщенныя пиррола, но, повидимому, совершенно не коснулся вопроса о конденсаціи *n*-замѣщенныхъ производныхъ, а между тѣмъ, для выбора между его и нашей формулой для трипиррола, это представляется весьма важнымъ, ибо, судя по типу его формулы, должно быть совершенно безразличнымъ для образованія три-

---

[1]) Zeit. physiol. Chem., **83**, 50 [*1913*].

пиррольнаго продукта, исходить-ли изъ простого пиррола, или изъ его *n*-дериватовъ, тогда-какъ по даваемой нами формулѣ, какъ это очевидно изъ ея характера, *n*-замѣщенные дериваты пиррола не должны давать при конденсаціи продукты, аналогичные трипирролу.

Это обстоятельство базируется на томъ, что при простомъ пирролѣ возможны превращенія въ изомерныя формы, которыя уже и принимаютъ участіе въ конденсаціи вмѣстѣ съ неизмѣненными ядрами, согласно схемѣ:

N + NH + N ,

тогда какъ при *n*-алкилированныхъ пиррольныхъ соединеніяхъ возможность такой изомеризаціи исключена, ибо радикалъ не мигрируетъ отъ азота къ углероднымъ атомамъ:

Конденсація съ такими продуктами, а именно съ *n*-этилпирроломъ, впрочемъ, уже продѣлывалась и раньше Беллемъ [1]), но безъ остановки на стадіи промежуточныхъ продуктовъ, вслѣдствіе чего въ результатѣ ея было получено аморфное вещество краснаго цвѣта характера краснаго пиррола, а не трипиррола,— съ кислородомъ въ составѣ, формулы $C_{16}H_{24}N_2O_2$.

Съ цѣлью испытанія полученія изъ *n*-метилпиррола продукта конденсаціи, аналогичнаго трипирролу, мы брали 5,6 гр. *n*-метилпиррола, растворяли его въ 60 куб. сант. бензола и обрабатывали токомъ сухого хлористаго водорода; уже при пропусканіи первыхъ-же порцій газа наблюдалось нѣкоторое, правда слабое, разогрѣваніе, жидкость мутнѣла и черезъ 5 мин. начиналъ выпадать изъ раствора по стѣнкамъ и на дно сосуда осадокъ соли. Всего хлористый водородъ пропускался нами въ теченіе 40 мин., послѣ чего колба съ веществомъ оставлялась стоять въ покоѣ; черезъ часъ изъ раствора начали выпадать кристаллы, которые нами собирались въ теченіе сутокъ. Затѣмъ выдѣленное вещество растворялось для очищенія въ древесномъ спиртѣ и оса-

---

[1]) Ber., **10**, 1861; **11**, 1810 [*1877* и *1878*].

ждалось эфиромъ; вновь выдѣленное, въ видѣ бѣлаго порошка, оно промывалось абсолютнымъ эфиромъ и ставилось для осушенія въ вакуумъ. Изъ 5,6 гр. *n*-метилпиррола получалось около 5,6 гр. порошка соли, что соотвѣтствовало, какъ оказалось послѣ анализа, около 80% выхода.

Анализъ по Каріусу для этой соли далъ слѣдующіе результаты:

I. Навѣска 0,1563 гр.; получено AgCl — 0,1126 гр.
II. „ 0,1511 гр.; „ „ — 0,1098 гр.

$C_{10}H_{14}N_2.HCl$.	Вычислено	%Cl	— 17,85.
	Найдено I	„	— 17,82.
	II	„	— 17,96.

Ясно, что былъ полученъ продуктъ не аналогичный трипирролу, а аналогичный тѣмъ веществомъ, которыя получались при подобныхъ-же условіяхъ изъ α-, β- и α, β-замѣщенныхъ дериватовъ пиррола:

$$\left(\text{N.R}\right)_2 . HCl$$

Этотъ результатъ какъ разъ подтвердилъ тѣ ожиданія, которыя были созданы нами на основаніи данной нами формулы для трипиррола.

При стояніи эта соль измѣнялась, принимая все болѣе и болѣе желтую окраску, а затѣмъ даже розовую; при попыткахъ плавленія она разлагалась около 190°, темнѣя; хорошо растворялась въ водѣ и спиртѣ, почти совсѣмъ не растворялась въ эфирѣ и бензолѣ.

При обработкѣ амміакомъ соль разлагалась, выдѣляя маслянистый продуктъ желтаго цвѣта, слабощелочной реакціи, растворимый вначалѣ хорошо въ эфирѣ, но затѣмъ довольно быстро, повидимому, окисляющійся въ продуктъ, уже плохо растворимый въ эфирѣ. Вслѣдствіе его быстрой измѣнчивости намъ не удалось получить его въ состояніи, годномъ для анализа.

Что касается строенія диполимеровъ, полученныхъ Деннштедтомъ [1]).

$$\left(CH_3\right)_2,\quad \left(CH_3\right)_2\quad \left(CH_3\ CH_3\right)_2$$

[1]) Указ. выше ст. и Ber., **22**, 1920 [*1889*].

дающихъ соли, такъ же какъ и трипирролъ, лишь съ одной молекулой хлористаго водорода, то намъ кажется, что до изслѣдованія подвижныхъ водородныхъ атомовъ въ нихъ, рѣшить этотъ вопросъ нельзя; а до разрѣшенія этого вопроса едва-ли можно говорить и о строеніи диполимеровъ изъ *n*-дериватовъ пиррола.

Насъ интересовалъ пока *n*-метилпирролъ лишь постольку, поскольку онъ относится къ вопросу о возможности полученія изъ него соотвѣтствующаго трипиррольнаго продукта; съ этой же точки зрѣнія онъ далъ намъ, какъ видно по вышеприведеннымъ даннымъ, совершенно опредѣленный отвѣтъ на поставленный вопросъ.

Объ аналогіи между трипирроломъ и триндоломъ.

По аналогіи съ простыми пиррольными соединеніями слѣдовало ожидать, что и индолъ, какъ α, β-замѣщенный дериватъ того-же пиррола, при конденсаціи съ хлористымъ водородомъ дастъ диндолъ:

$$\left(C_8H_6NH \right)_2 .$$

NH

И дѣйствительно, при дѣйствіи на индолъ хлористымъ водородомъ въ средѣ бензола, два года тому назадъ К. Келлеру [1]) удалось получить соль этого продукта, формулы:

$$\left(C_8H_6NH \right)_2 . HCl$$

NH

въ видѣ бѣлаго порошка, устойчиваго на воздухѣ, изъ котораго, однако-же, не оказалось возможнымъ, по его словамъ, выдѣлить свободный дииндолъ въ чистомъ состояніи, годномъ для анализа.

Затѣмъ, тотъ-же дииндолъ почти одновременно былъ полученъ и М. Шольцемъ [2]) и Б. Оддо [3]) — первымъ — въ видѣ соотвѣтствующей предыдущей, бромистоводородной соли, при дѣйствіи

[1]) Ber., **46**, 726 [*1913*].
[2]) Ber., **46**, 1082 [*1913*].
[3]) Gaz. chim. Ital., **43**, I, 385 [*1913*].

на индолъ 25%-ной HBr въ алкоголѣ, а вторымъ — въ видѣ той-же хлористоводородной соли, при дѣйствіи на индолъ сухого хлористаго водорода въ средѣ абсолютнаго эфира, а также и при продолжительномъ дѣйствіи на индолъ 5%-ной водной HCl, или при болѣе короткомъ дѣйствіи дымящей HCl.

При попыткѣ дѣйствія HCl на метилкетолъ и скатолъ

$$\text{(индольное кольцо с } .\,CH_3 \text{ у } \alpha\text{-углерода, } NH\text{)} \quad \text{и} \quad \text{(индольное кольцо с } .\,CH_3 \text{ у } \beta\text{-углерода, } NH\text{)}$$

Б. Оддо не получилъ никакихъ продуктовъ уплотненія; метилкетолъ далъ при этомъ лишь хлористоводородную соль, съ молекулой хлористаго водорода на одну молекулу метилкетола, да и то лишь въ видѣ масла, густого и вязкаго, не поддававшагося кристаллизаціи, легко разлагавшагося отъ воды.

Но кромѣ этого способа конденсаціи индолъ, по опытамъ К. Келлера и М. Шольца, оказался способнымъ, въ нѣсколько иныхъ условіяхъ конденсироваться въ продуктъ, типъ котораго для вышеприведенныхъ замѣщенныхъ дериватовъ пиррола неизвѣстенъ, а именно — въ трииндолъ:

$$\left(C_8H_6NH\right)_3.$$

Этотъ продуктъ былъ полученъ К. Келлеромъ въ свободномъ состояніи, въ видѣ бѣлыхъ кристалловъ, съ точкой плавленія 167°, при простой перегонкѣ свободнаго индола, а также и при обработкѣ послѣдняго крѣпкимъ воднымъ растворомъ фосфорной кислоты при нагрѣваніи; затѣмъ, въ видѣ хлористоводородной соли, въ формѣ призмъ, съ точкой плавленія 183°, онъ былъ полученъ и М. Шольцомъ, при обработкѣ алкогольнаго раствора индола крѣпкой соляной кислотой, при охлажденіи.

При изученіи свойствъ этотъ продуктъ конденсаціи индола, однако-же, оказался нѣсколько отличнымъ отъ трипиррола въ томъ отношеніи, что въ то время, какъ трипирролъ при перегонкѣ въ вакуумѣ распадается на амміакъ, индолъ и пирролъ, этотъ продуктъ количественно обратно превращается въ индолъ.

Для нашихъ цѣлей среди этихъ данныхъ для трииндола особенно интересенъ тотъ фактъ, что и въ триндолѣ, какъ и въ трипирролѣ, пиррольныя кольца оказались неравноцѣнными, какъ въ смыслѣ образованія соли съ HCl, такъ и въ смыслѣ замѣщенія водородныхъ атомовъ ихъ иминныхъ группъ ацетильными и бензоильными остатками. На этомъ основаніи К. Келлеръ, давши для триндола формулу:

NH NH

NH

замѣчаетъ, что лишь одинъ иминный остатокъ во всемъ этомъ комплексѣ, стоящій какъ бы изолированно отъ двухъ другихъ, способенъ замѣщаться на ацетильную и бензоильную группы; два-же другихъ — оказываются недѣятельными — и недѣятельными, по предположенію К. Келлера, вѣроятно вслѣдствіе ихъ пространственнаго положенія другъ по отношенію къ другу, какъ въ молекулахъ съ такъ-называемыми „пространственными заграждеініями.

Но, намъ кажется, что такая аргументація для триндола едва-ли можетъ быть признана убѣдительной; по аналогіи съ трипирроломъ, мы полагаемъ, что индифферентность двухъ колецъ триндола, сравнительно съ третьимъ, можетъ быть болѣе удовлетворительно объяснена путемъ построенія для триндола формулы вида:

CH_2 H_2C

N N

NH

требующей признанія, какъ и при данной нами выше формулѣ для трипиррола, аналогичной предварительной изомеризаціи двухъ пиррольныхъ колецъ въ формы съ третичными азотными атомами, въ которыхъ они съ третьей — неизмѣнной молекулой индола только затѣмъ уже и даютъ вышеприведенные продукты конденсаціи.

Чтобы окончательно убѣдиться въ этомъ, мы предприняли изученіе отношенія трииндола къ магній - органическимъ соединеніямъ. Получивши послѣдній въ свободномъ состояніи изъ его хлористо-водородной соли, приготовленной нами по М. Шольцу [1]), дѣйствіемъ крѣпкой соляной кислоты на индолъ въ спиртовомъ растворѣ, мы подвергли его дѣйствію индивидуальнаго магній-іодъ-пропила; измѣреніе объема, выдѣлившагося при этомъ газа, вполнѣ подтвердило наши ожиданія, какъ это можно видѣть изъ слѣдующихъ данныхъ:

I опытъ.

Навѣска 0,1966 гр.; получ. сырого газа 12,7 куб. сант. при 20°,5 и 750 мм. давл.

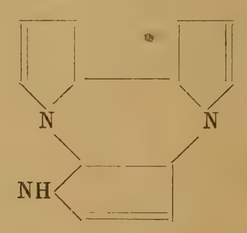
Это состав. 0,91 гр.-мол. C_3H_8 на 1 гр.-мол. трииндола.

II опытъ.

Навѣска 0,1950 гр.; получ. сырого газа 13,1 куб. сант. при 20° и 750 мм. давл.

Это состав. 0,95 гр.-мол. C_3H_8 на 1 гр.-мол. трииндола.

Полная аналогія трипиррола съ трииндоломъ была-бы достигнута въ формулахъ въ томъ случаѣ, если бы и для пиррола оказалось возможнымъ дать строеніе:



Но такое строеніе предполагаетъ возможнымъ для α-,β-и α-β-дериватовъ пиррола полученіе изъ нихъ на ряду съ дипиррольными продуктами и продуктовъ конденсацій трипиррольнаго типа, напримѣръ:

---

[1]) Ber., **46**, 1082 [*1913*].

CH_3 . CH_3 . CH_3 . CH_3

N N

NH

CH_3 CH_3

каковыхъ въ условіяхъ методики Денштедта получить пока не удалось.

Впрочемъ, это несоотвѣтствіе съ теоретическими требованіями, можетъ быть, зависитъ только отъ того, что не найдены еще тѣ условія, при которыхъ эти дериваты, въ общемъ, по отношенію образованія продуктовъ конденсаціи нѣсколько отличающіеся отъ простого пиррола, давали бы вещества триндольнаго типа.

Въ другихъ же отношеніяхъ, и особенно, въ смыслѣ, напримѣръ, поясненія образованія индола, эта формула, нисколько не уступая формулѣ Денштедта:

NH NH NH

въ то-же время мало чѣмъ отличается отъ другой, данной нами выше, какъ это можно видѣть изъ слѣдующихъ, напримѣръ, схемъ:

N NH N N N NH

Окончательный выборъ между этими формулами заключается, такимъ образомъ, не въ ихъ относительныхъ достоинствахъ или недостаткахъ, а въ нѣкоторомъ противорѣчіи въ самихъ экспериментахъ, въ одномъ случаѣ, а именно — при α-β-диметилпирролѣ, приводящихъ къ продукту, конденсированному только изъ двухъ ядеръ, а въ другомъ случаѣ, также для α-β-пиррольнаго деривата,

а именно — индола, приводящихъ и къ продукту, конденсированному изъ трехъ ядеръ.

Во всякомъ случаѣ, одно можно утвердительно сказать, что формула Денннштедта для трипиррола не соотвѣтствуетъ болѣе фактамъ, да и типъ ея ни въ какомъ случаѣ не можетъ быть распространенъ на вновь полученный триидолъ; наши-же формулы, нисколько, по нашему мнѣнію, не уступая ей въ однихъ отношеніяхъ, удовлетворительнѣе ея могутъ объяснить факты въ области пиррольныхъ соединеній въ другихъ отношеніяхъ.

Изъ лабораторіи неорганической и физической химіи Императорскаго Новороссійскаго Университета.

Вліяніе электролитовъ на диссоціирующую способность растворителей.

(Статья вторая).

А. Н. Саханова и П. И. Гончарова.

Въ статьѣ первой [1]) однимъ изъ насъ было констатировано, что электропроводность смѣси двухъ электролитовъ только въ растворителяхъ съ малыми діэлектрическими постоянными значительно выше, чѣмъ вычисленная по правилу смѣшенія, что въ водныхъ растворахъ, напротивъ, электропроводность смѣси приближается къ суммѣ отдѣльныхъ проводимостей растворенныхъ электролитовъ или же ниже этой суммы. Такимъ образомъ методъ электропроводности показываетъ отсутствіе взаимнаго вліянія двухъ растворенныхъ электролитовъ на ихъ диссоціацію въ водныхъ растворахъ. Напротивъ, въ растворителяхъ съ малыми діэлектрическими постоянными электролиты дѣйствуютъ другъ на друга диссоціирующимъ образомъ.

Такая разница между водою и послѣдними растворителями привела одного изъ насъ къ убѣжденію, что объясненіе этихъ явленій въ растворителяхъ съ малыми діэлектрическими постоянными нельзя искать въ гипотетическомъ диссоціирующемъ воздѣйствіи іоновъ на недиссоціированные молекулы [2]), какъ это въ

---

[1]) Zeit. phys. Chem., **87**, 441 (*1914*); Ж. Р. Х. О., **46**, 526 (*1914*).

[2]) L. c.

настоящее время принимается многими изслѣдователями (особенно Вальденъ [1]) и Краусъ и Брэй [2]) [3]).

Однако, методъ электропроводности не можетъ дать вполнѣ опредѣленныхъ результатовъ, такъ какъ величина электропроводности смѣси двухъ электролитовъ не даетъ возможности опредѣлить степени ихъ диссоціаціи, а, слѣдовательно, вопросъ о томъ, какъ и насколько измѣняется степень диссоціаціи одного электролита въ присутствіи другого остается открытымъ.

Въ виду этого для рѣшенія поставленнаго вопроса мы примѣнили электрометрическій методъ, опредѣляя степени диссоціаціи изслѣдуемыхъ электролитовъ на основаніи измѣренія напряженій соотвѣтствующихъ обратимыхъ гальваническихъ элементовъ.

Первыя работы въ этомъ направленіи были сдѣланы Михаэлисомъ и Рона [4]), Зеренсеномъ [5]). Однако и эти изслѣдованія были вызваны вапросомъ о вліяніи нейтральныхъ солей на показанія индикаторовъ при титрованіи щелочей кислотами и даютъ слишкомъ мало матеріала для рѣшенія поставленной нами задачи.

Далѣе Пома и Танци [6]) электрометрически нашли, что степень диссоціаціи воды въ концентрированныхъ растворахъ солей быстро уменьшается съ концентраціей послѣднихъ.

Наконецъ, въ самое послѣднее время Пома и Патрони [7]) тѣмъ же методомъ опредѣляли концентрацію іоновъ мѣди въ растворахъ ея солей въ присутствіи солей другихъ металловъ съ одинаковымъ аніономъ. Эти измѣренія показали, что степень диссоціаціи соли мѣди падаетъ по мѣрѣ того, какъ возрастаетъ концентрація прибавленной соли другого металла съ тѣмъ же аніономъ. Однако, это паденіе происходитъ только до извѣстной концентраціи другой соли. При дальнѣйшемъ концентрированіи степень диссоціаціи мѣдной соли начинаетъ уже подниматься, пройдя, слѣдовательно, черезъ нѣкоторый минимумъ. Такъ, напр., диссоціація азотнокислой мѣди въ присутствіи азотнокислаго

---

[1]) Изв. Имп. Акад. Наукъ. *1912 — 1913.*

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc., **35**, 1315 (*1912*).

[3]) Опредѣленіе депрессій и повышеній точекъ кипѣнія для изслѣдованныхъ въ статьѣ первой смѣсей электролитовъ подтверждаетъ наше мнѣніе, о чемъ см. статью третью, имѣющую появиться въ печати въ непродолжительномъ времени.

[4]) Zeit. Elektr., **14**, 251 (*1908*).

[5]) Biochem. Zeit., **21**, 131 (*1909*).

[6]) Zeit. phys. Chem., **79**, 55 (*1912*).

[7]) Zeit. phys. Chem., **87**, 196 (*1914*).

кальція уменьшается до тѣхъ поръ, пока концентрація послѣдняго не достигнетъ 2 граммомолей на литръ. Въ болѣе концентрированныхъ растворахъ азотнокислаго кальція диссоціація азотнокислой мѣди уже возрастаетъ.

Эти явленія Пома и Патрони объясняютъ явленіями гидратаціи, благодаря которымъ часть воды связывается прибавленной солью. Вслѣдствіе этого возрастаетъ концентрація іоновъ мѣди, несвязанныхъ съ водою, между тѣмъ какъ, по мнѣнію авторовъ, только эти іоны обусловливаютъ величину электроднаго потенціала. Авторы отрицаютъ диссоціирующее дѣйствіе іоновъ.

Во всякомъ случаѣ опыты Пома и Патрони, какъ мы видимъ, не дали категорическаго отвѣта на поставленный вопросъ. Этого и нельзя было ожидать, принимая во вниманіе, что диссоціація солей двухатомныхъ металловъ протекаетъ весьма сложнымъ и еще далеко не вполнѣ выясненнымъ образомъ, какъ особенно показало изслѣдованіе Абегга и Лабендзинскаго [1]. Перечисленными четырьмя работами и ограничивается вся литература по вопросу о приложеніи электрометрическаго метода для рѣшенія вопроса о диссоціирующемъ вліяніи электролитовъ.

При своихъ изслѣдованіяхъ мы значительно упростили задачу, примѣняя только бинарные электролиты, изъ которыхъ мы взяли азотнокислое серебро въ качествѣ представителя сильно диссоціированныхъ электролитовъ и уксусную кислоту, какъ представителя слабыхъ электролитовъ.

Для опредѣленій концентрацій іоновъ серебра въ растворахъ азотнокислой соли въ присутствіи другихъ солей мы пользовались гальваническими элементами, составленными слѣдующимъ образомъ:

$$Ag - \left\{ \begin{array}{l} 0{,}1\ n.\ AgNO_3 \\ N\ n.\ XY \end{array} \right\} - 1{,}0\ n.\ KNO_3 - 0{,}1\ n.\ KCl - AgCl - Ag.$$

Такимъ образомъ, растворъ положительнаго электрода вмѣстѣ съ 0,1 граммомолекулой $AgNO_3$ содержитъ N молей нѣкоторой соли XY. Растворъ отрицательнаго электрода (AgCl въ 0,1 n. KCl) и растворъ промежуточной (1,0 n. KNO_3 или насыщенный, что въ предѣлахъ ошибокъ опыта не вліяетъ на электродвиж. силу элемента) при всѣхъ опытахъ имѣютъ одну и ту же концентрацію.

Элементы такого типа (безъ прибавленія солей XY къ $AgNO)_3$

[1]) Zeit. Elektr., **10**, 77 (*1910*).

были подробно изслѣдованы Годвиномъ [1]). Считаемъ не лишнимъ привести нѣкоторыя подробности приготовленія серебряныхъ электродовъ, что очень существенно для полученія хорошихъ результатовъ.

Послѣ серебренія въ растворахъ $KAgCy_2$ электроды необходимо промыть сначала растворомъ ціанистаго калія, а затѣмъ уже водою, чтобы достигнуть удаленія слѣдовъ ціанистаго серебра, которое оказываетъ очень сильное вліяніе на электродвижущую силу элемента въ сторону увеличенія послѣдней. Далѣе электроды необходимо оставить на ночь въ растворѣ $AgNO_3$ соединенными между собой проводникомъ вопреки указанію Годвина, что при одновременномъ серебреніи электродовъ разности потенціаловъ между ними не наблюдается. Промытые водою послѣ этого электроды готовы къ употребленію. Тотъ изъ нихъ, который предназначается для раствора AgCl въ KCl подвергается на нѣсколько мгновеній дѣйствію тока въ растворѣ HCl или KCl какъ катодъ. Такимъ образомъ получается серебряный электродъ покрытый тонкой пленкой хлористаго серебра, который уже погружается въ растворъ хлористаго калія съ мутью хлористаго серебра.

Всѣ эти условія безусловно необходимы для того, чтобы получились вполнѣ надежные результаты. Однако, и при тщательномъ соблюденіи этихъ условій нѣтъ возможности достигнуть согласія между отдѣльными опытами для одной и той же пары въ предѣлахъ 0,001 вольта. Обыкновенно получаются цифры, разнящіяся между собою въ предѣлахъ 0,001—0,003 вольта. Къ подобнымъ же результатамъ пришелъ и Годвинъ, какъ явствуетъ изъ его таблицъ въ цитированной статьѣ. И у Годвина колебанія въ отдѣльныхъ опытахъ такого же порядка, а въ нѣкоторыхъ случаяхъ и выше, доходя до 0,006 вольтъ.

Для измѣреній концентрацій іоновъ водорода въ растворахъ уксусной кислоты въ присутствіи различныхъ солей мы опредѣляли напряженія комбинацій нормальнаго электрода съ водороднымъ безъ промежуточной жидкости, т. е.:

$$H - \left\{ \begin{array}{l} 1{,}0\ n.\ CH_3CO_2H \\ N\ n.\ XY \end{array} \right\} - 1{,}0\ n.\ KCl - HgCl - Hg.$$

Работа съ водородно-нормальнымъ элементомъ значительно точнѣе и проще, чѣмъ съ описаннымъ серебрянымъ концентра-

[1]) Zeit. phys. Chem., **13**, 573 (*1894*).

ціоннымъ. При соблюденіи элементарныхъ условій, т. е. при достаточно сильномъ непрерывномъ токѣ водорода, хорошо очищаемаго растворами перманганата и уксуснокислаго свинца, получаются при различныхъ опытахъ для одной и той же пары цифры, чрезвычайно мало отличающіяся между собою. Совпаденіе получается въ предѣлахъ 0,0005—0,0010 вольта.

Въ нижеслѣдующихъ таблицахъ 1 и 2 находятся результаты измѣреній.

ТАБЛИЦА 1.

Электродвижущія силы серебряныхъ концентраціонныхъ элементовъ:

$$Ag \left\{ \begin{array}{l} 0{,}1\ n.\ AgNO_3 \\ N\ n.\ XY \end{array} \right\} - 1{,}0\ n.\ KNO_3 - 0{,}1\ n.\ KCl - AgCl - Ag.$$

Концентраціи $AgNO_3$ и KCl во всѣхъ опытахъ 0,1 norm. Температура опытовъ 17° — 18°.

1. Соль XY = NH_4NO_3.

Конц. NH_4NO_3 въ граммомол. на литръ.	Электродвиж. с.	Электродвиж. с. диффуз.	Разность. $\varepsilon_0 - \varepsilon$.
0	0,451	—	0,000
1	0,434	—	0,017
2	0,426	—	0,025
4	0,414	—	0,037
6	0,404	—	0,047
8	0,397	—	0,054
9,97	0,392	—	0,059

2. Соль XY = $KClO_3$.

Конц. $KClO_3$ въ граммомол. на литръ.	Электродвиж. с.	Электродвиж. с. диффуз.	Разность $\varepsilon_0 - \varepsilon$.
0	0,448	—	0,000
0,33	0,434	—	0,014
0,65	0,430	—	0,018

3. Соль XY = $LiClO_3$.

Конц. $LiClO_3$ въ граммомол. на литръ.	Электродвиж. с.	Электродвиж. с. диффуз.	Разность $\varepsilon_0 - \varepsilon$.
0	0,450	—	0,000
1	0,439	+ 0,006	0,017
3	0,424	[+ 0,009]	0,035
6	0,408	[+ 0,011]	0,053

ТАБЛИЦА 2.

Электродвигательныя силы нормально-водородныхъ элементовъ:

$$H - \left\{ \begin{array}{l} 1{,}0\ n.\ CH_3CO_2H \\ N\ n.\ XY \end{array} \right\} - 1{,}0\ n.\ KCl - HgCl - Hg.$$

Концентрацiи CH_3CO_2H и KCl во всѣхъ опытахъ 1,0 norm. Температура опытовъ — 16° — 17°.

1. Соль XY = KCl.

Конц. KCl въ гр.-мол. на литръ.	Электродвиж. с.	Электродвиж. с. диффуз.	Разность $\varepsilon_0 - \varepsilon$.
0	— 0,4195	—	—
1	— 0,4130	—	— 0,0065
2	— 0,4105	—	— 0,0090
3,5	— 0,4060	—	— 0,0135

2. Соль XY = NH_4NO_3.

Конц. NH_4NO_3 въ гр.-мол. на литръ.	Электродвиж. с.	Электродвиж. с. диффуз.	Разность $\varepsilon_0 - \varepsilon$.
0	— 0,4196	—	—
1	— 0,4155	— 0,0010	— 0,0050
3	— 0,4105	— 0,0010	— 0,0100
5	— 0,4045	— 0,0010	— 0,0160
7	— 0,3985	— 0,0015	— 0,0225

3. Соль XY = LiCl.

Конц. LiCl въ гр.-мол. на литръ.	Электродвиж. с.	Электродвиж. с. диффуз.	Разность $\varepsilon_0 - \varepsilon$.
0	— 0,4196	—	—
1	— 0,3970	+ 0,0075	— 0,015
3	— 0,3680	[+ 0,010]	— 0,050
6	— 0,3190	[+ 0,012]	— 0,088
9	— 0,2585	[+ 0,014]	— 0,147

4. Соль XY = $CaCl_2$.

Конц. $CaCl_2$ въ гр.-экв. на литръ.	Электродвиж. с.	Электродвиж. с. диффуз.	Разность $\varepsilon_0 - \varepsilon$.
0	— 0,4199	—	—
1	— 0,3935	+ 0,002	— 0,025
3	— 0,3660	[+ 0,003]	— 0,051
6	— 0,3215	[+ 0,004]	— 0,084

ТАБЛИЦА 3.

Электродвигательныя силы нормально-водородныхъ элементовъ:

$$H - \left\{ \begin{matrix} 1{,}0\,n.\,HCl \\ N\,n.\,XY \end{matrix} \right\} - 1{,}0\,n.\,KCl - HgCl - Hg.$$

Концентраціи HCl и KCl во всѣхъ опытахъ 1,0 norm.
Тепература опытовъ — 16° — 17°.

1. Соль XY = KCl.

Конц. KCl въ гр.-мол. на литръ	Электродвижущ. с.	Разность $\varepsilon_0 - \varepsilon$.
0	— 0,3144	—
1	— 0,3040	— 0,010
2	— 0,2975	— 0,017
3	— 0,2865	— 0,028

2. Соль XY = LiCl.

Конц. LiCl въ гр.-мол. на литръ.	Электродвижущ. с.	Разность $\varepsilon_0 - \varepsilon$.
0	— 0,3144	—
1	— 0,2930	— 0,021
3	— 0,2655	— 0,049
6	— 0,2055	— 0,109
9	— 0,1315	— 0,183

3. Соль XY = $CaCl_2$.

Конц. $CaCl_2$ въ гр.-экв. на литръ.	Электродвижущ. с.	Разность $\varepsilon_0 - \varepsilon$.
0	— 0,3147	—
1	— 0,3000	— 0,015
3	— 0,2700	— 0,045
6	— 0,2175	— 0,097
8	— 0,1690	— 0,148

Согласно теоріи Нернста въ изслѣдованныхъ нами элементахъ измѣненіе электродвижущей силы отъ прибавленія соли XY зависитъ отъ измѣненія концентраціи соотвѣтствующаго іона — іона серебра въ первыхъ элементахъ и іона водорода во вторыхъ. Если обозначить соотвѣтственно c_0 и ε_0 концентрацію іона и эл-двиг. с. элемента, отвѣчающія нулевой концентраціи соли XY (т. е. при отсутствіи XY), а чрезъ c и ε тѣ же величины, но при нѣкоторой концентраціи N граммомолей соли XY, то теорія Нернста даетъ слѣдующія уравненія:

$$\varepsilon_0 - \varepsilon = RT \log.\,\mathrm{nat}\,\frac{c_0}{c} = 0{,}058\,\lg\frac{c_0}{c}$$

для серебряныхъ концентраціонныхъ элементовъ и

$$-(\varepsilon_0 - \varepsilon) = RT \log \text{nat} \frac{c_0}{c} = 0{,}058 \lg \frac{c_0}{c}$$

для водородно-нормальныхъ элементовъ.

Однако величины ε_0 и ε нельзя брать непосредственно изъ таблицъ измѣреній, такъ какъ измѣримыя электродвижущія силы должны быть корригированы на потенціалъ диффузіи на границѣ электролитовъ. Послѣдніе вычислялись нами по формулѣ Хендерсона [1]) и также даны въ таблицахъ.

Во второй изъ цитированныхъ статей Хендерсонъ показалъ, что его формула примѣнима съ весьма достаточной точностью и къ концентрированнымъ растворамъ, съ каковыми намъ и пришлось встрѣтиться при изслѣдованіяхъ.

Обратимся теперь къ результатамъ таблицы первой. Элементы типа Годвина сами по себѣ (т. е. безъ прибавленія соли XY) не обладаютъ сколько нибудь значительными диффузіонными потенціалами. На границахъ между растворами KCl и KNO_3, $AgNO_3$ и KNO_3 образуются небольшія разности потенціаловъ, компенсирующіяся взаимно. Алгебраическая сумма ихъ не превышаетъ 0,0025 вольта, т. е. въ предѣлахъ ошибокъ опыта при работѣ съ этими элементами, почему мы сочли излишнимъ учитывать потенціалы диффузіи на границахъ между KCl и KNO_3, $AgNO_3$ и KNO_3.

Прибавленіе азотнокислаго аммонія къ раствору азотнокислаго серебра также не вызываетъ на границѣ между названнымъ растворомъ и соединительной жидкостью (KNO_3) сколько нибудь значительной разницы потенціаловъ. Такъ потенціалъ диффузіи между самымъ концентрированнымъ растворомъ NH_4NO_3 (10 гр. мол.) и насыщеннымъ растворомъ KNO_3 не достигаетъ 0,001 вольта. Поэтому и для описанныхъ серебряныхъ концентраціонныхъ элементовъ съ NH_4NO_3 въ качествѣ „нейтральной соли“ потенціалы диффузіи могутъ быть оставлены безъ вниманія.

Вычисляя степень диссоціаціи $AgNO_3$ въ присутствіи возрастающей концентраціи NH_4NO_3, мы получаемъ данныя, приведенныя въ послѣднемъ столбцѣ таблицы I, принявъ степень диссоціаціи $AgNO_3$ въ 0,1 n. раствора за 0,82.

Какъ показываютъ эти данныя, степень диссоціаціи $AgNO_3$ непрерывно падаетъ по мѣрѣ того, какъ возрастаетъ концентрація

---

[1]) Zeit. phys. Chem., **59**, 118 (*1907*); **63**, 325 (*1908*).

соли NH_4NO_3. Если къ этому явленію приложить законъ дѣйствія массы, то получится слѣдующее уравненіе:

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = \frac{x(m+x)}{(1-x)}$$

изъ котораго можно опредѣлить степень диссоціаціи $AgNO_3$ въ присутствіи NH_4NO_3. Въ послѣднемъ уравненіи α есть степень диссоціаціи чистаго $AgNO_3$ при разведеніи v, т. е. въ данномъ случаѣ—0,82 при $v=10$, x—степень диссоціаціи $AgNO_3$ при томъ-же разведеніи, но въ присутствіи m граммоіоновъ NO_3 на литръ, образующихся въ результатѣ диссоціаціи прибавленной соли NH_4NO_3. Такъ какъ въ нашихъ опытахъ концентрація NH_4NO_3 (1—10 гр.—мол.) много больше концентраціи $AgNO_3$ (0,1 гр.—мол.), то можно было принять, что диссоціація NH_4NO_3 не измѣняется замѣтнымъ образомъ, а затѣмъ, что концентрація іоновъ NO_3 равна приблизительно m, т. е., что x мало по сравненію съ m.

Результаты вычисленія по данному уравненію сопоставлены для сравненія съ результатами измѣреній въ таблицѣ 4-ой. Степени диссоціацій концентрированныхъ растворовъ NH_4NO_3 (съ поправками на измѣненіе вязкости) взяты изъ работы Горке [1]).

ТАБЛИЦА 4.

Диссоціація $AgNO_3$ (0,1 norm.) въ присутствіи NH_4NO_3.

Конц, NH_4NO_3 въ гр.-мол. на литръ.	Степ. дис. NH_4NO_3.	Степ. дис. $AgNO_3$ выч.	Степ. дис. $AgNO_3$ измѣр.
0	—	0,82	0,82
1	0,66	0,36	0,42
2	0,60	0,24	0,30
4	0,52	0,14	0,19
6	0,49	0,11	0,13
8	0,48	0,088	0,096
9,97	0,47	0,073	0,079

Такимъ образомъ, вычисленныя значенія степени диссоціаціи во всѣхъ случаяхъ ниже измѣренныхъ. Но это можно было предвидѣть, если принять во вниманіе, что диссоціація $AgNO_3$, какъ и другихъ сильныхъ электролитовъ, подчиняется не закону разведенія Оствальда, какъ было принято нами, но уравненію Рудольфи или Вантъ-Гоффа, согласно которымъ степень диссоціаціи уменьшается съ концентраціей болѣе медленно, чѣмъ требуетъ законъ разведенія Оствальда.

---

[1]) Dissertation. Leipzig. *1905*

Итакъ приведенныя выше данныя ясно показываютъ, что явленiя диссоцiацiи $AgNO_3$ въ присутствiи NH_4NO_3, даже и при чрезвычайно высокихъ концентрацiяхъ послѣдней соли, не требуютъ введенiя въ теорiю электролитической диссоцiацiи какихъ-либо новыхъ гипотезъ вродѣ диссоцiирующаго влiянiя iоновъ и т. д.

Измѣненiе диссоцiацiи $AgNO_3$ въ присутствiи NH_4NO_3 обусловливается воздѣйствiемъ на равновѣсiе между iонами Ag и NO_3 новаго компонента NH_4NO_3, имѣющаго такой же анiонъ, какъ и $AgNO_3$. Очевидно, что нѣтъ возможности изслѣдовать влiянiе на диссоцiацiю электролитовъ типа $AgNO_3$ (сильно диссоцiирующiе бинарные электролиты) такихъ солей, которыя не имѣютъ одинаковыхъ iоновъ съ изслѣдуемымъ электролитомъ. Въ самомъ дѣлѣ, если къ раствору $AgNO_3$ прибавить, напр. $KClO_3$ или $LiClO_3$, т. е. солей съ другими iонами, то часть $AgNO_3$ перейдетъ въ $AgClO_3$.

При относительно значительной концентрацiи $KClO_3$ или $LiClO_3$ практически все $AgNO_3$ превратится въ $AgClO_3$, диссоцiацiя котораго будетъ происходить въ присутствiи избытка $KClO_3$ ($LiClO_3$). Такимъ образомъ, въ конечномъ результатѣ мы будемъ изслѣдовать диссоцiацiю $AgClO_3$ въ присутствiи $KClO_3$ ($LiClO_3$), т. е. соли съ такимъ же анiономъ, какъ и у соли серебра.

На этомъ основанiи электролитическое опредѣленiе концентрацiй iоновъ серебра въ растворахъ $AgNO_3$ въ присутствiи $KClO_3$ или $LiClO_3$ должно привести къ тѣмъ же выводамъ, которые были получены только что для растворовъ $AgNO_3$ въ присутствiи NH_4NO_3.

Опытъ вполнѣ подтверждаетъ это заключенiе.

Постепенное прибавленiе $KClO_3$ или $LiClO_3$ непрерывно понижаетъ электродвигательную силу изслѣдуемыхъ элементовъ, т. е. понижаетъ концентрацiю iоновъ серебра. Это пониженiе для $HClO_3$ нѣсколько больше, чѣмъ для NH_4NO_3, такъ какъ степени диссоцiацiи азотнокислыхъ солей одноатомныхъ металловъ нѣсколько больше, чѣмъ хлорноватокислыхъ. Потенцiалы диффузiи на границѣ между $KClO_3$ и KNO_3 очень невелики, меньше 0,001 вольта. Напротивъ, на границѣ между $LiClO_3$ и KNO_3 образуется довольно значительный диффузiонный потенцiалъ такого же знака, какъ и для главнаго тока. Поэтому при прибавленiи $LiClO_3$ напряженiе элемента падаетъ медленнѣе, чѣмъ при прибавленiи NH_4NO_3. Значенiе $\varepsilon_0 - \varepsilon$ при прибавленiи $LiClO_3$ приближается

къ таковымъ же, при прибавленіи NH_4NO_3 для соотвѣтственныхъ разведеній. если принять во вниманіе диффузіонные потенціалы. Что же касается до вычисленія величинъ диффузіонныхъ потенціаловъ, то онѣ могутъ быть вычислены точно только для растворовъ $KClO_3$ и $LiClO_3$ до 1 литра на гр.-молекулу, такъ какъ для болѣе концентрированныхъ растворовъ ни степени диссоціаціи, ни числа переноса неизвѣстны. Для послѣднихъ растворовъ диффузіонные потенціалы вычислялись приблизительно при помощи экстраполяціи. Приближенныя значенія заключены въ скобки.

Такимъ образомъ, электрометрическое изслѣдованіе диссоціаціи солей серебра въ присутствіи NH_4NO_3 и $LiClO_3$ доказываетъ отсутствіе какихъ либо признаковъ диссоціирующаго дѣйствія электролитовъ, несмотря на то, что при этихъ изслѣдованіяхъ мы достигали крайнихъ предѣловъ концентрацій „нейтральныхъ солей“.

Переходимъ теперь къ результатамъ измѣреній таблицы 2-ой, т. е. къ даннымъ степени диссоціаціи слабаго электролита — уксусной кислоты (въ норм. растворѣ) въ зависимости отъ возрастающихъ количествъ той или иной „нейтральной соли“ XY.

Чтобы провѣрить полученную нами величину электродвигательныхъ силъ для комбинаціи нормальнаго электрода съ водороднымъ въ $\frac{1}{1}$ н. растворѣ уксусной кислоты, мы измѣрили также электродвижущую силу пары: нормальный электродъ — водсродный въ $\frac{1}{1}$ н. растворѣ соляной кислоты. Послѣдняя оказалась равной 0,3145 вольта [1]). Принимая потенціалы диффузіи въ послѣднемъ элементѣ=0,028 вольта и степень диссоціаціи соляной кислоты въ нормальномъ растворѣ=0,80, вычисляемъ степень диссоціаціи уксусной кислоты въ нормальномъ растворѣ въ 0,0042, что вполнѣ соглашается съ данными, полученными Кольраушемъ по электропроводности [2]). При этомъ было принято,

---

[1]) По даннымъ Нойманна напряженіе этого элемента равно 0,311, а по даннымъ Смале 0,317. Слѣдуетъ отмѣтить, что эти авторы работали безъ постояннаго тока водорода. Наши данныя близки къ цифрамъ позднѣйшихъ авторовъ. Литература: Neumann. Zeit. phys. Chem., **14**, 193 (*1894*); Smale. Ibid., **14**, 577 (*1894*); Sauers. Ibid., **47**, 146 (*1904*); Wilsmore. Ibid., **35**, 291 (*1900*); Abegg. Auerbach und Luther. Messungen elektrom. Kräfte. *1911*.

[2]) Kohlrausch. Wied. Ann., **26**, 161 (*1885*); Kendall. Journ. Phys. Chem., **19**, 193 (*1915*).

что потенцiалъ диффузiи между iонами CH_3CO_2H и KCl равенъ 0,0015 вольта (ср. дальше).

Потенцiалы диффузiи при прибавленiи къ раствору уксусной кислоты HCl и NH_4NO_3 измѣняются чрезвычайно мало, особенно для первой соли. Введенiе LiCl создаетъ уже довольно значительные диффузiонные потенцiалы, которые, однако, для концентрированныхъ растворовъ не могутъ быть вычислены, такъ какъ степень диссоцiацiи концентрацiонныхъ растворовъ этихъ электролитовъ неизвѣстна. Также какъ и для предыдущихъ концентрацiонныхъ элементовъ потенцiалы диффузiи въ такихъ случаяхъ оцѣнивались приблизительно при помощи экстраполяцiи; ихъ значенiе заключено въ скобки. Въ таблицахъ даны только тѣ диффузiонные потенцiалы, которые обусловливаются iонами „нейтральной соли“ XY и iонами KCl нормальнаго электрода. Потенцiалы между iонами CH_3CO_2H и KCl одинаковы для всѣхъ концентрацiй „нейтральной соли“, такъ какъ будетъ показано дальше, концентрацiя iоновъ водорода (степень диссоцiацiи) не измѣняется въ присутствiи „нейтральной“ соли, не имѣющей общаго анiона съ кислотой. Поэтому потенцiалъ этотъ (0,0015 в.) не оказываетъ влiянiя на разность $\varepsilon_0 - \varepsilon$.

Какъ показываютъ данныя таблицы 2-ой, электродвижущая сила изслѣдуемаго водородно-нормальнаго элемента уменьшается при прибавленiи къ раствору уксусной кислоты KCl или NH_4NO_3, т. е. происходитъ, повидимому, увеличенiе концентрацiи iоновъ въ растворѣ уксусной кислоты. Другими словами, въ присутствiи KCl или NH_4NO_3 диссоцiацiя уксусной кислоты, повидимому, увеличивается. Если, напр., вычислять на основанiи полученныхъ данныхъ концентрацiю iоновъ водорода 1 норм. уксусной кислоты въ присутствiи 3,5 гр.—мол. KCl или 5 грам. NH_4NO_3, то оказывается, что степень диссоцiацiи возросла приблизительно въ два раза.

Такимъ образомъ результаты нашихъ изслѣдованiй съ диссоцiацiей уксусной кислоты въ зависимости отъ присутствiя „нейтральныхъ“ солей въ противоположность съ такими же изслѣдованiями надъ $AgNO_3$, повидимому, подтверждаютъ гипотезу о диссоцiирующемъ воздѣйствiи iоновъ на недиссоцiированныя молекулы, въ данномъ случаѣ iоновъ „нейтральныхъ“ солей KCl и NH_4NO_3 на молекулы уксусной кислоты.

Однако, такое заключенiе было бы слишкомъ поспѣшно. Въ самомъ дѣлѣ, увеличенiе степени диссоцiацiи уксусной кислоты въ присутствiи, напр., KCl неминуемо должно вызвать значи-

тельный приростъ электропроводности смѣси CH_3CO_2H и KCl по сравненію съ суммой проводимостей этихъ двухъ веществъ при соотвѣтственныхъ концентраціяхъ. Между тѣмъ измѣреніе одного изъ насъ [1]) показываютъ, что проводимость смѣси кислоты и соли въ водныхъ растворахъ не только не больше, но даже нѣсколько меньше, чѣмъ вычисленная по правилу смѣшенія.

Дальше нами было изслѣдовано вліяніе LiCl и $CaCl_2$ на электродвижущую силу разсматриваемыхъ элементовъ. Опытъ показываетъ (табл. II), что прибавленіе этихъ двухъ солей къ раствору уксусной кислоты чрезвычайно сильно понижаетъ электродвижуцщую силу элементовъ. Другими словами, здѣсь мы имѣемъ то же самое явленіе, что и съ KCl и NH_4NO_3, но несравненно болѣе рѣзко выраженное.

Предположеніе, что LiCl и $CaCl_2$ дѣйствуютъ іонизирующимъ образомъ на молекулы уксусной кислоты, здѣсь приводитъ уже къ явно несообразнымъ заключеніямъ. Такъ, на основаніи полученныхъ данныхъ, пришлось бы допустить, что диссоціація уксусной кислоты въ концентрированныхъ растворахъ $CaCl_2$ такого же порядка, какъ и соляной, и дальше, что степень диссоціаціи уксусной кислоты въ растворѣ LiCl – 9 гр.—мол. на литръ—больше единицы.

Такимъ образомъ как ъ явленія электропроводности смѣсей, такъ и разсмотрѣнныя явленія показываютъ, что предположеніе о диссоціирующемъ воздѣйствіи іоновъ на диссоціацію находится въ полномъ противорѣчіи съ фактами.

Вмѣстѣ съ тѣмъ открытыя нами только что описанныя явленія настолько своеобразны и неожиданны, что требуютъ настоятельно дальнѣйшаго освѣщенія. Для этой цѣли мы изслѣдовали вліяніе солей KCl,LiCl и $CaCl_2$ на электродвижущую силу слѣдующихъ элементовъ:

$$H - \left\{ \begin{matrix} 1{,}0\,n.\,HCl \\ N\,n.\,XY \end{matrix} \right\} - 1{,}0\,n.\,KCl - HgCl - Hg$$

т. е. съ соляной кислотой вмѣсто уксусной.

Какъ показываютъ опытныя данныя (табл. 3-я), прибавленіе KCl къ соляной кислотѣ понижаетъ электродвигательную силу элемента, т. е. какъ бы увеличиваетъ концентрацію іоновъ водорода, несмотря на то, что соляная кислота и хлористый калій имѣютъ

[1]) L. c.

одинаковые аніоны. Значительно болѣе энергичны въ томъ же смыслѣ хлористый литій и хлористый кальцій. Потенціалы диффузіи для послѣднихъ элементовъ чрезвычайно затруднительно вычислить, такъ какъ степень диссоціаціи HCl измѣняется въ присутствіи солей съ одинаковыми аніонами. Поэтому мы опустили эти поправки.

Такъ какъ соляная кислота въ нормальномъ растворѣ весьма сильно диссоціирована, то предположеніе, что уменьшеніе электродвигательной силы разсматриваемыхъ элементовъ является слѣдствіемъ возрастанія диссоціаціи соляной кислоты, приводитъ на основаніи данныхъ таблицы 3-ей къ степенямъ диссоціаціи соляной кислоты, во много разъ превышающимъ единицу. Здѣсь также предположеніе о диссоціирующемъ воздѣйствіи электролитовъ приводитъ къ явно несообразнымъ результатамъ, тѣмъ болѣе, что диссоціація HCl должна понижаться отъ прибавленія солей той же кислоты.

Итакъ, несмотря на видимое подтвержденіе гипотезы о диссоціирующемъ воздѣйствіи „нейтральныхъ" солей на молекулы уксусной и соляной кислотъ, анализъ нашихъ электрометрическихъ измѣреній приводитъ къ совершенно противоположному выводу. Нѣтъ основаній считать, что степень диссоціаціи уксусной и соляной кислотъ увеличивается въ присутствіи іоновъ „нейтральныхъ" солей, такъ какъ при такомъ предположеніи наши электрометрическія данныя приводятъ къ степени диссоціаціи больше единицы.

Поэтому и электрометрическія измѣренія въ согласіи съ измѣреніями проводимости статьи первой доказываютъ, что гипотеза о диссоціирующемъ воздѣйствіи іоновъ на недиссоціированныя молекулы несостоятельна.

Этотъ выводъ имѣетъ большое значеніе для интерпретаціи цѣлаго ряда явленій.

Во-первыхъ, приходится отказаться отъ попытокъ объяснить отступленія сильныхъ электролитовъ отъ закона разведенія Оствальда [1]) съ точки зрѣнія гипотезы о диссоціирующемъ вліяніи іоновъ.

Во-вторыхъ, нѣтъ основаній съ той же точки зрѣнія разсма-

[1]) Литература см. статью первую.

тривать аномальную электролитическую диссоціацію.

Въ-третьихъ, такъ называемое дѣйствіе нейтральныхъ солей при каталитическихъ реакціяхъ не можетъ быть приписано возрастанію диссоціаціи, напр., кислотъ, катализирующихъ реакцію и т. д.

Въ-четвертыхъ, вліяніе нейтральныхъ солей на показанія индикаторовъ [1]) должно быть объяснено воздѣйствіемъ первыхъ на состояніе самыхъ индикаторовъ, а никоимъ образомъ не увеличеніемъ диссоціаціи кислотъ.

Сдѣланныя нами изслѣдованія, давшія относительный результатъ по вопросу о диссоціирующемъ вліяніи іоновъ, относятся къ воднымъ растворамъ. Но какъ разъ въ водныхъ растворахъ концентраціи іоновъ „нейтральныхъ" солей чрезвычайно высоки, такъ что именно здѣсь слѣдовало бы ожидать наиболѣе сильнаго вліянія этого гипотетическаго фактора.

Въ статьѣ первой однимъ изъ насъ было установлено, что въ растворителяхъ съ малыми діэлектрическими постоянными два растворенные электролита оказываютъ другъ на друга диссоціирующее воздѣйствіе. На основаніи вышеизложеннаго ясно, что причина этого взаимнаго воздѣйствія не можетъ быть такъ называемое диссоціирующее вліяніе іоновъ. Причина этого явленія, какъ будетъ показано въ третьей статьѣ, заключается въ своего рода химическомъ взаимодѣйствіи между двумя растворенными электролитами, въ результатѣ котораго образуется относительно хорошо проводящіе токъ комплексы.

Вопросъ о причинѣ паденія (по абсолютной величинѣ) электрохимическаго потенціала водороднаго электрода подъ вліяніемъ прибавленія нейтральныхъ солей къ раствору соляной или уксусной кислотъ требуетъ особаго изслѣдованія и является темой нашихъ дальнѣйшихъ работъ въ этомъ направленіи. Явленіе это заключается въ томъ, что водородъ подъ дѣйствіемъ „нейтральныхъ солей дѣлается какъ бы болѣе благороднымъ въ электро-химическомъ отношеніи. Такія соли, какъ NH_4NO_3, KCl, дѣйствуютъ въ этомъ направленіи очень слабо по сравненію съ $LiCl$ и $CaCl_2$, т. е. съ солями, жадно соединяющимися съ водой.

---

[1]) Статьи Шишковскаго въ статьѣ первой. Щербаковъ. Дисс. *1913*. Казань.

Быть можетъ наиболѣе вѣроятнымъ объясненiемъ этихъ неожиданныхъ явленiй будетъ допущенiе, что электролитическая упругость растворенiя водорода измѣняется вслѣдствiе процесса дегидратацiи подъ дѣйствiемъ солей, соединяющихся съ водою.

Весьма вѣроятно, что въ водныхъ растворахъ iоны водорода соединены съ водою, такъ что процессъ перехода атомовъ водорода въ состоянiе iоновъ выражается слѣдующимъ образомъ:

$$H \rightarrow [H(H_2O)_n]^+.$$

Обыкновенный электро-химическiй потенцiалъ водорода относится именно къ этому процессу. Подъ дѣйствiемъ солей, отнимающихъ воду, iоны водорода дегидратизируются или, по крайней мѣрѣ, теряютъ нѣкоторое количество молекулъ воды. Такимъ образомъ процессъ перехода атомовъ въ iонное состоянiе уже измѣняется. Если допустить, что при этомъ происходитъ уменьшенiе электролитической упругости растворенiя водорода, т. е. пониженiе способности его переходить въ iонное состоянiе, то всѣ описанныя явленiя дѣлаются понятными.

Такое объясненiе тѣмъ болѣе вѣроятно, что многiя данныя доказываютъ положительное влiянiе процессовъ сольватацiи на электролитическую диссоцiацiю.

ВЫВОДЫ.

1) Электрометрическое изслѣдованiе диссоцiацiи $AgNO_3$ въ присутствiи возрастающихъ количествъ NH_4NO_3, $KClO_3$ и $LiClO_3$ показали, что концентрацiя iоновъ Ag непрерывно падаетъ по мѣрѣ увеличенiя концентрацiи „нейтральныхъ" солей, что находится въ противорѣчiи съ гипотезой о диссоцiирующемъ влiянiи iоновъ.

2) Электрометрическое изслѣдованiе водородно-нормальныхъ элементовъ показало, что абсолютная величина потенцiала водороднаго электрода въ растворахъ уксусной и соляной кислотъ понижается по мѣрѣ прибавленiя къ раствору кислоты „нейтральныхъ" солей.

3) Чрезвычайно сильно въ этомъ направленiи дѣйствуютъ соли, жадно соединяющiяся съ водой.

4) Предположенiе, что „нейтральныя" соли увеличиваютъ диссоцiацiю кислотъ, вызывая тѣмъ самымъ уменьшенiе абсолютной величины напряженiя водороднаго электрода, оказалось несостоя-

тельнымъ, такъ какъ привело къ степенямъ диссоціаціи кислотъ, превышающимъ единицу.

5) Поэтому и электрометрическія измѣренія, согласно измѣреніямъ электропроводности смѣсей электролитовъ въ водныхъ растворахъ, приводятъ къ заключенію, что гипотеза о диссоціирующемъ воздѣйствіи іоновъ находится въ противорѣчіи съ опытомъ.

6) Высказано предположеніе, что электролитическая упругость растворенія водорода зависитъ отъ процесса гидратаціи водородныхъ іоновъ.

Одесса.
Май 1915 г.

Изъ лабораторіи красильныхъ веществъ Императорскаго Московскаго Техническаго Училища.

О хинондиакридонѣ.

В. В. Шарвина.

Нижеописанные опыты были произведены мною совмѣстно со студентами Императорскаго техническаго училища П. В. Бондаревскимъ и В. С. Янушевскимъ.

Подобно другимъ ароматическимъ аминамъ антраниловая кислота взаимодѣйствуетъ съ *п*-бензохинономъ образуя хинондиантраниловую кислоту [1]). Реакція протекаетъ въ спиртовомъ или лучше уксуснокисломъ растворѣ при кипяченіи 3-хъ мол. хинона съ 2-мя мол. кислоты въ теченіе трехъ часовъ. Получается оранжевое, растворимое въ щелочахъ съ желтымъ и въ крѣпкой сѣрной кислотѣ съ вишнево-краснымъ цвѣтомъ вещество, выпадающее въ неизмѣненномъ видѣ при нейтрализаціи перваго раствора и разбавленіи водой второго.

Внутренняя ангидризація этого вещества представлялась намъ интересной въ виду своеобразной хромогенной группировки, которая должна при этомъ получиться.

---

[1]) Ville, Astre. Bl. [3], **13**, 746.

OH
CO O NH → CO O NH
NH O CO NH O CO
OH

Конденсація осуществляется при помощи крѣпкой сѣрной кислоты нагрѣваніемъ на масляной банѣ въ теченіе 2-хъ—3-хъ часовъ до 200°. Вишнево-красный растворъ дѣлается постепенно желтовато-оливковымъ. Выливаніемъ въ холодную воду изъ него выдѣляютъ оранжевый, въ высшей степени трудно осѣдающій аморфный осадокъ, который затѣмъ промываютъ декантаціей водою, обрабатываютъ слабой щелочно и снова многократно промываютъ водою.

Свойства полученнаго соединенія, которое можно назвать бензохинондиакридономъ, весьма замѣчательны.

Прежде всего надо отмѣтить необычайно трудную его растворимость. Изъ углеводородовъ въ бензолѣ и его гомологахъ, въ нафталинѣ и антраценѣ нерастворимъ, растворяется только немного въ кипящемъ парафинѣ съ пурпурно-краснымъ окрашиваніемъ. Въ нитробензолѣ, анилинѣ, пиридинѣ и хинолинѣ нерастворимъ, не растворяется также въ эфирахъ, спиртахъ, въ ацетонѣ, уксусной кислотѣ и пр. Въ крѣпкой сѣрной кислотѣ растворяется съ чистожелтымъ цвѣтомъ и при разбавленіи водой выпадаетъ обратно въ неизмѣненномъ состояніи. Съ желтымъ же цвѣтомъ растворяется слегка и въ крѣпкой соляной кислотѣ.

Эта трудная растворимость дѣлаетъ невозможной очищеніе продукта путемъ перекристаллизаціи. По счастью онъ выгоняется, и, если вести выгонку въ вакуумѣ, напр., такъ, какъ было описано нами ранѣе[1]), то при терпѣніи можно получить хинондиакридонъ совершенно чистымъ въ мелкихъ оранжевыхъ иглахъ.

Анализъ такихъ иглъ вполнѣ подтвердилъ предполагаемый составъ хинондиакридона. Опредѣленіе азота удается легко, при сожженіи же въ лодочкѣ необходимо считаться съ чрезвычайно трудной сгораемостью вещества и потому слѣдуетъ хорошенько перемѣшать его съ окисью мѣди въ довольно большой мѣдной лодочкѣ.

---

[1]) Ж. Р. Х. О., **43**, 564 (*1911*).

Навѣска 0,2881 гр.: 21,2 куб. сант. N (19°,5; 755 мм.).
„ 0,1574 гр.: 0,4044 гр. CO_2, 0,0430 гр. H_2O.

$C_{20}H_{10}O_4N_2$. Вычислено: %N — 8,19; %C — 70,15; %H — 2,95.
Найдено: „ — 8,34; „ — 70,07; „ — 3,05.

Трудная растворимость въ обычныхъ растворителяхъ не даетъ возможности опредѣленія и молекулярнаго вѣса полученнаго продукта. Нами было замѣчено, однако, что хинондиакридонъ довольно легко растворяется въ холодной хлорокиси фосфора. Желая воспользоваться этимъ фактомъ, мы опредѣлили молекулярное пониженіе точки замерзанія хлорокиси и послѣ съ удивленіемъ замѣтили, что въ этой вполнѣ чистой хлорокиси наше вещество совершенно не растворимо. Оказывается, для растворенія необходимо присутствіе небольшого количества соляной кислоты, которая, очевидно, и содержится въ первоначально взятой уже стоявшей нѣкоторое время въ лабораторіи хлорокиси. Прибавленіе къ чистой хлорокиси нѣсколькихъ капель соляной кислоты или воды дѣлаетъ раствореніе уже возможнымъ.

Въ формулѣ хинондиакридона содержится индигоподобная группировка $C_6H_4 \langle {CO \atop NH} \rangle$. Благодаря присутствію имидныхъ группъ, индиго обладаетъ, какъ извѣстно, слабымъ основнымъ характеромъ и даетъ съ хлоро- и бромоводородомъ—существующія лишь тъ безводномъ состояніи соли. Намъ удалось получить сѣрнокислую соль хинондиакридона слѣдующимъ образомъ. Растворъ вещества въ крѣпкой сѣрной кислотѣ былъ оставленъ на долгое время въ эксикаторѣ надъ водою въ предположеніи, что вода, разбавляя постепенно сѣрную кислоту, дастъ возможность хинондиакридону выкристаллизоваться изъ растворителя. Недѣли черезъ полторы кристаллы дѣйствительно образовались, но латунно-желтаго цвѣта съ сильнымъ металлическимъ блескомъ. На влажномъ воздухѣ они, однако, утрачивали свой цвѣтъ и блескъ и переходили въ обычный оранжевый хинондиакридонъ. Въ сухомъ воздухѣ, въ препаратной скляночкѣ, напр., закрытой хлоркальціевой трубкой, кристаллы сохраняются безъ измѣненія. Навѣска такихъ кристалловъ, высушенныхъ въ эксикаторѣ на глиняной пластинкѣ, промывалась на фильтрѣ водою до полнаго исчезновенія кислой реакціи, и въ фильтратѣ опредѣлялась сѣрная кислота вѣсовымъ путемъ.

Навѣска 0,0146 гр.; сѣрнокислаго барія 0,0072 гр.; сѣрной кислоты 28,54%. Если молекула хинондиакридона фиксируетъ одну молекулу сѣрной кислоты, то для формулы $C_{20}H_{10}O_4N_2.H_2SO_4$ требуется 28,67% H_2SO_4.

Въ соотвѣтствіи съ весьма трудной растворимостью хинондиакридона находится и малая способность этого вещества къ реакціямъ. Такъ, онъ совсѣмъ не реагируетъ съ пятихлористымъ фосфоромъ, съ гидроксиламиномъ и фенилгидразиномъ, не соединяется съ бисульфитомъ, не конденсируется съ глицериномъ и оказывается въ высшей степени стойкимъ къ дѣйствію различныхъ окислителей. Даже бромированіе и сульфированіе хинондиакридона протекаетъ довольно затруднительно, легко удается лишь нитрованіе.

Дибромхинондиакридонъ получается при нагрѣваніи хинондиакридона съ избыткомъ брома и нѣкоторымъ количествомъ воды въ запаянной трубкѣ въ теченіи 8-ми часовъ до 180°. Онъ представляетъ изъ себя красный порошокъ.

Анализъ:

Навѣска 0,1644 гр.; AgBr — 0,1226 гр.

$C_{20}H_8O_4N_2Br_2$. Вычислено: %Br — 31,97.
Найдено: „ — 31,71.

Динитрохинондиакридонъ образуется легко при нагрѣваніи хинондиакридона со смѣсью изъ равныхъ объемовъ концентрированныхъ азотной и сѣрной кислотъ на водяной банѣ въ продолженіи нѣсколькихъ часовъ. Полученный продуктъ имѣетъ болѣе красноватый оттѣнокъ, чѣмъ исходный матеріалъ.

Анализъ:

Навѣска 0,1984 гр: 21,2 куб. сант. N (18°; 748,8 мм.).

$C_{20}H_8O_8N_4$. Вычислено: %N — 12,97.
Найдено: „ — 12,45.

Какъ бромо- такъ и нитро-производныя хинондиакридона весьма сходны по растворимости съ исходнымъ матеріаломъ; очищались эти вещества только тщательнымъ промываніемъ водой.

Сульфированіе хинондиакридона удается лишь при 6-ти часовомъ нагрѣваніи съ дымящей сѣрной кислотой, содержащей 50% сѣрнаго ангидрида. Лишь при такихъ условіяхъ получается легко растворимый въ водѣ продуктъ, натровая соль котораго, однако, все же довольно трудно растворима.

Замѣчательно отношеніе хинондиакридона къ ѣдкой щелочи. Если облить оранжевое вещество крѣпкимъ растворомъ ѣдкой щелочи, то оно дѣлается краснымъ, щелоч-

ной же растворъ остается вполнѣ безцвѣтнымъ даже при кипяченіи. При промываніи этого краснаго продукта водой онъ снова блѣднѣетъ до первоначальнаго цвѣта, причемъ сбѣгаютъ слабо-желтыя промывныя воды, изъ которыхъ при долгомъ стояніи осѣдаетъ муть хинондиакридона. Такое явленіе мы объясняемъ слѣдующимъ образомъ. Хинондиакридонъ одновременно съ очень слабыми основными свойствами обладаетъ также и нѣкоторымъ кислотнымъ характеромъ: подъ дѣйствіемъ крѣпкой щелочи онъ образуетъ красную соль, нерастворимую въ крѣпкихъ щелочахъ, но легко гидролизуемую водою. Желтое окрашиваніе промывныхъ водъ и обусловливается продуктомъ этого гидролиза коллоидальнымъ хинондиакридономъ. Послѣдній, замѣтимъ, вообще обладаетъ склонностью къ образованію гидрозолей.

Структурная формула хинондиакридона, выводимая изъ метода его полученія, приведена выше, но, принимая во вниманіе оранжевое окрашиваніе продукта и только что указанное отношеніе его къ щелочамъ, быть можетъ, правильнѣе будетъ приписать ему такое строеніе:

OH
C O N
N O C
OH

Подобная формула находитъ себѣ подтвержденіе и въ реакціи возстановленія хинондиакридона гидросульфитомъ, которая приводитъ къ синефіолетовому продукту, переходя черезъ зеленый, что можетъ быть изображено слѣдующимъ сопоставленіемъ формулъ:

OH OH
C O N ⇄ CH O N ⇄
N O C NH O C
OH OH

оранжевый зеленый

⇄

OH
CH O NH
NH O CH
OH

синефіолетовый.

Возстановленіе хинондиакридона ведется слѣдующимъ образомъ. Вещество затирается въ ступкѣ съ крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго натра, разводится водою и къ полученной тонкой мути прибавляется крѣпкій растворъ гидросульфита.

Реакція обнаруживается по измѣненію оранжеваго цвѣта первоначальнаго продукта въ зеленый. Зеленое вещество представляетъ, однако, лишь промежуточный нестойкій продуктъ, который при избыткѣ гидросульфита и еще скорѣе при подкисленіи раствора уксусной кислотой переходитъ въ болѣе устойчивое синефіолетовое вещество, на воздухѣ же легко окисляется обратно въ оранжевое.

При отфильтровываніи и промываніи синефіолетоваго вещества на воздухѣ было замѣчено, что по стѣнкамъ воронки оно окисляется въ оранжевое, переходя опять таки черезъ зеленое, чистое же и сухое синефіолетовое вещество можетъ сохраняться безъ измѣненія неопредѣленно долгое время. Поэтому отфильтровываніе и промываніе синефіолетоваго продукта мы вели въ атмосферѣ двуокиси углерода, пользуясь для этой цѣли особаго устройства, фарфоровой воронкой, снабженной пришлифованной стеклянной крышкой съ приводными трубками для газа и воды.

Полученное такимъ образомъ *синефіолетовое вещество* состоитъ изъ микроскопическихъ кристалловъ, совершенно правильныхъ прямоугольныхъ пластинокъ. Растворимость его нѣсколько большая, чѣмъ у хинондиакридона. Такъ, оно слегка растворимо въ кипящемъ анилинѣ, пиридинѣ, хинолинѣ, нафталинѣ и нитробензолѣ. При охлажденіи растворовъ выпадаетъ въ кристаллахъ, но въ виду все же весьма малой растворимости лишь въ ничтожныхъ количествахъ. Въ нитробензольномъ растворѣ кромѣ того замѣтно окисляется.

Окисляется и при нагрѣваніи въ струѣ воздуха, не возгоняется въ кристаллахъ даже и въ струѣ водорода. Въ крѣпкой

сѣрной кислотѣ синефіолетовое вещество растворяется съ чисто-синимъ цвѣтомъ, который, однако, при стояніи раствора довольно скоро переходитъ въ зеленый, а затѣмъ и въ желтый. При разбавленіи послѣдняго раствора изъ него выпадаетъ хинондиакридонъ. При слабомъ нагрѣваніи описанное превращеніе можетъ быть осуществлено очень быстро.

Согласно вышеприведеннымъ формуламъ синефіолетовое вещество содержитъ на четыре атома водорода больше, чѣмъ хинондиакридонъ.

Анализъ:

Навѣска 0,2274 гр.: 16,55 куб. сант. N (17°,5; 738 мм.).
„ 0,1732 гр.: 0,4374 гр. CO_2; 0,0640 гр. H_2O.
„ 0,1913 гр.: 0,4832 гр. „ 0,0692 гр. „

$C_{20}H_{14}O_4N_2$.	Вычислено:	%N — 8,09;	%C — 69,34;	%H — 4,08.
	Найдено:	„ — 8,13;	„ — 68,88;	„ — 4,13.
		—	„ — 68,89;	„ — 4,05.

Хинондиакридонъ и его производныя представляютъ собою красящія вещевтва. Самъ хинондиакридонъ, обладая слабыми основными свойствами, окрашиваетъ шерсть и шелкъ въ желтый цвѣтъ въ кислой ваннѣ (растворъ хинондиакридона въ сѣрной кислотѣ выливаютъ въ воду и въ полученной мутной жидкости красятъ). На хлопкѣ окраска получается лишь при помощи возстановленія хинондиакридона, но не въ кубѣ, такъ какъ возстановленный хинондиакридонъ въ щелочахъ нерастворимъ, а слѣдующимъ, примѣняемымъ, между прочимъ, для окрашиванія индантреномъ способомъ. Ткань плюсуютъ жидкой пастой изъ хинондиакридона и камеди и послѣ высушиванія погружаютъ въ щелочный гидросульфитный растворъ. Возстановленіе происходитъ очень быстро, ткань зеленѣетъ, и послѣ окисленія на воздухѣ красящее вещество оказывается на ней уже прочно закрѣпленнымъ. Если возстановленіе въ гидросульфитной ваннѣ вести до появленія фіолетоваго окрашиванія, то послѣдующее окисленіе происходитъ уже значительно медленнѣе.

Еще лучше окрашиваются альбуминоидныя волокна сульфопроизводнымъ хинондиакридона въ слабо кислой ваннѣ. Въ особенности красивое золотое окрашиваніе получается на шелкѣ. Если къ раствору сульфосоли хинондиакридона прибавить гидросульфита, то получается синяя жидкость, которая также окрашиваетъ альбуминоидныя волокна въ синій цвѣтъ. Въ виду нерастворимости хинондиакридона и большой его стойкости по от-

ношенію къ различнымъ реактивамъ, хинондиакридоновыя окраски отличаются весьма большою прочностью. Чрезвычайно стойки онѣ и къ дѣйствію свѣта. Шерстяные образцы, окрашенные хинондиакридономъ и его бромопроизводнымъ, въ теченіе двухъ мѣсяцевъ (съ 12 Іюня по 12 Августа 1914 г.) выдержали дѣйствіе солнечнаго свѣта безъ замѣтнаго измѣненія. Это понятно, если припомнить, что хинондиакридонъ отличается большой стойкостью къ окислителямъ, и выцвѣтаніе окрасокъ на свѣту въ обычныхъ условіяхъ, т. е. въ воздушной средѣ представляетъ обыкновенно процессъ окислительный. Съ другой стороны легкая возстановляемость хинондиакридона, сопровождаемая рѣзкимъ измѣненіемъ желтаго цвѣта вещества въ синефіолетовый, позволяла сдѣлать предположеніе, что подобная реакція пойдетъ и на свѣту, если создать для нея удобныя условія, помѣстивъ, напр., хинондиакридоновыя окраски въ атмосферу водорода. Для провѣрки такого предположенія былъ произведенъ слѣдующій опытъ. Два образца, окрашенные хинондиакридономъ и запаянные въ трубки изъ увіолеваго стекла одинъ въ воздушной средѣ, другой въ водородной, подвергались двухмѣсячному дѣйствію солнечнаго свѣта между выше указанными сроками. Для сравненія третій такой-же образецъ сохранялся въ водородной средѣ въ темнотѣ. Замѣтимъ тотчасъ-же, что послѣдній не претерпѣлъ никакого измѣненія. Въ результатѣ оказалось, что въ то время, какъ образецъ, находящійся въ воздухѣ, совершенно не измѣнился, помѣщенный въ водородную среду пріобрѣлъ подъ дѣйствіемъ свѣта сѣровато-синюю окраску, которая являлась результатомъ частичнаго возстановленія, такъ какъ при окисленіи обратно переходила въ первоначальную желтую [1]). Въ особенности энергично возстановляется подъ дѣйствіемъ свѣта сульфокислота хинондиакридона. Образецъ, помѣщенный въ атмосферу водорода синѣетъ уже черезъ нѣсколько дней инсоляціи. Подобный-же образецъ, но въ темнотѣ, не измѣняется при неограниченно долгомъ храненіи. Окраска сульфокислотою хинондиакридона на шерсти претерпѣваетъ возстановленіе подъ дѣйствіемъ свѣта и въ воздушной средѣ, такъ какъ желтый первоначально образецъ становится зеленоватосѣрымъ, а подъ дѣйствіемъ окислителей вновь получаетъ первоначальную окраску. Вѣроятно, въ процессѣ возстановленія принимаетъ здѣсь

---

[1]) Еще ранѣе мы наблюдали возстановленіе въ такихъ условіяхъ окраски чернаго анилина (позеленѣніе) и тіоиндиго алаго R (поблѣднѣніе).

участіе уже вещество самого волокна, быть можетъ и продуктъ возстановленія въ этомъ случаѣ иной. Если окрасить шерсть сульфопроизводнымъ хинондиакридона въ желтый цвѣтъ, возстановить затѣмъ окраску на волокнѣ въ синій и выставить на свѣтъ, то можно наблюдать слѣдующее явленіе. Сначала окраска быстро желтѣетъ вслѣдствіе окисленія подъ дѣйствіемъ воздушнаго кислорода, затѣмъ очень медленно и постепенно пріобрѣтаетъ вышеупомянутый сѣрый оттѣнокъ уже вслѣдствіе возстановленія. При обработкѣ слабымъ растворомъ хромовой кислоты желтый цвѣтъ снова возстановляется.

Изъ лабораторіи общей химіи Екатеринославскаго Горнаго Института.

О дѣйствіи КОН на атакамитъ.

С. Чуманова.

Основная соль $CuCl_2 . 3CuO . 3H_2O$ [1]) — ея формула, по А. Вернеру, $\left[Cu\left({HO \atop HO} Cu\right)_3 \right] Cl_2$ — при дѣйствіи раствора КОН ($^1/_{10}$ норм.) при обыкнов. т-рѣ превращалась въ темнобурое вещество приблиз. состава $H_2O . 4CuO$ [2]).

Для сравненія былъ опредѣленъ составъ темнобурыхъ веществъ (гидратовъ?), полученныхъ при различныхъ условіяхъ взаимодѣйствіемъ между растворами мѣдныхъ солей и КОН, правда, при иныхъ условіяхъ концентраціи КОН. Цифры таблицы выражаютъ въ $^0/_0$ потерю при прокаливаніи высушеннаго до постоянства вѣса при 112°—115° вещества. Цифры 1-го столбца относятся къ веществу, полученному и промытому при обыкн. т-рѣ. Цифры 2-го столбца получены для вещества, нагрѣтаго послѣ осажденія до 100° и промытаго горяч. водой. Каждая цифра—среднее изъ двухъ опытовъ (разница не болѣе 0,2$^0/_0$).

---

[1]) C. R., **125**, 101, *1897*.

[2]) Докл. въ засѣд. Научн.-Техн. Общ. при Екатериносл. Горн. Инстит. 25 сент. *1912*.

1	Къ $CuCl_2$ прилив. р. KOH . .	3,34 $H_2O . 7CuO$	2,36 $H_2O. 9 CuO$
2	Къ KOH » » $CuCl_2$ . .	2,59 $H_2O. 8,5 CuO$	3,31 $H_2O. 7 CuO$
3	Къ $CuSO_4$ » » KOH . .	2,98 $H_2O. 7 CuO$	—
4	Атакамитъ + KOH.	5,07 $H_2O. 4 CuO$	—

Коэффиціенты въ формулахъ округлены.

13 мая 1915 г.

Изъ лабораторіи общей химіи Екатеринославскаго Горнаго Института.

О взаимодѣйствіи между атакамитомъ и бромистымъ аммоніемъ.

С. Чуманова.

Лѣтомъ 1913 г. въ лабораторіи цюрихскаго университета мною былъ поставленъ рядъ опытовъ взаимодѣйствія между основной солью $CuCl_2 . 3CuO . 3H_2O$ и солями NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$, $AgNO_3$, $HgCl_2$ и NH_4Br. Опыты были поставлены съ цѣлью прослѣдить, не является ли возможной замѣна галоида въ атакамитѣ какимъ либо другимъ радикаломъ, напр., по схемѣ

$$\left[Cu\left(\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix} Cu\right)_3\right] Cl_2 + 2NH_4Br = \left[Cu\left(\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix} Cu\right)_3\right] Br_2 + 2NH_4Cl.$$

Служившая исходнымъ матеріаломъ основная соль (въ природѣ — атакамитъ) приготовлялась по методу Сабатье [1]). Тонко измельченный атакамитъ взбалтывался нѣсколько дней съ концентрированными растворами вышеназванныхъ солей. Всего быстрѣе реакція протекаетъ между атакамитомъ и NH_4Br [2]).

---

[1]) C. R., 125, 101, *1897*.

[2]) Еще энергичнѣе протекаетъ реакція съ NH_4J.

Нерастворимый продуктъ взаимодѣйствія съ NH_4Br — тяжелое кристаллическое вещество темнозеленаго цвѣта. Жидкость подъ конецъ взаимодѣйствія пріобрѣтаетъ красноватобурый цвѣтъ и прозрачна только въ тонкомъ слоѣ.

Изслѣдованіе нерастворимаго продукта взаимодѣйствія.

Изслѣдуемое вещество было освобождено отъ остатковъ жидкости отсасываніемъ, промыто 3—4 раза абсолютнымъ спиртомъ и высушено на воздухѣ.

Составъ вещества представляется слѣдующими цифрами:

I. Навѣска 0,334 гр.: 0,0681 гр. CuO; 0,1998 гр. AgCl.
(Навѣска AgCl + AgBr 0,2585 гр.).

II. Навѣска 0,3476 гр.: 0,0699 гр. CuO; 0,1326 гр. AgCl.
(Навѣска AgCl + AgBr 0,1721 гр.).

III. Навѣска 0,6696 гр.: 0,1152 гр. NH_4.
IV. „ 0,5558 гр.: 0,0974 гр. „

Найдено %	I	Cu — 16,30;	Br — 65,63;	Cl — 1,63.
	II	„ — 16,08;	„ — 66,57;	„ — 1,22.
	Разница	— 0,22;	— 0,94;	— 0,41.
Найдено %	III	NH_3 — 16,25.		
	IV	„ — 16,54.	Разница — 0,29.	

Если принять, что 1) хлоръ принадлежитъ примѣшанному къ изслѣдуемому веществу хлористому аммонію, образовавшемуся черезъ двойное замѣщеніе, и 2) что въ составъ вещества входитъ радикалъ NH_4, а не NH_3, то составъ вещества выразится цифрами

$Cu(NH_4)_4Br_3$. Найдено % Cu — 16,36; Br — 66,81; NH_4 — 16,82.

А. Вернеръ, придавая атакамиту формулу

$$\left[Cu\left({HO \atop HO} Cu \right)_3 \right] Cl_2,$$

выводитъ изъ нея формулы болѣе сложныхъ комплексныхъ солей, получающихся черезъ замѣщеніе водорода какими либо радикалами по схемѣ

$$\left[Me\left({HO \atop HO} Me \right)_3 \right] X_2 \rightarrow \left[Me\left({RO \atop RO} Me \right)_3 \right] X_2 .$$ [1]

Если учетверить вышеприведенную эмпирическую формулу изслѣдуемаго вещества, и если мыслимо въ данномъ случаѣ замѣ-

[1]) Ber., **40**, 4441, *1907*.

щеніе радикалами не только водорода, но и цѣлаго гидроксила, то составъ вещества всего ближе выражается формулой

$$\left[Cu\left(\begin{matrix}NH_4\\NH_4\end{matrix} Cu\right)_3\right]Br_2 . 10NH_4Br ,$$

какъ это видно изъ нижеслѣдующихъ цифръ:

$\left[Cu\left(\begin{matrix}NH_4\\NH_4\end{matrix} Cu\right)_3\right]Br_2.10NH_4Br$. Вычисл.	%Cu — 16,93;	Br — 63,85;	N — 14,92
$\left[Cu\left(\begin{matrix}NH_4O\\NH_4O\end{matrix} Cu\right)_3\right]Br_2.10NH_4Br$. Выч.	„ — 15,91;	„ — 60,00;	„ — 14,02.
Изслѣдуемое вещество. Найдено	„ — 16,37;	„ — 66,81;	„ — 13,49.

Нерастворимый продуктъ реакціи между атакамитомъ и NH_4Br легко вступаетъ во взаимодѣйствіе съ водой при обыкнов. т-рѣ. Его темно-зеленый цвѣтъ при этомъ тотчасъ же мѣняется на голубой, переходящій черезъ нѣсколько дней въ темно-бурый; составъ темно-бураго вещества отвѣчаетъ приблизительно формулѣ $H_2O . 1,4CuO$.

Растворимый продуктъ взаимодѣйствія между атакамитомъ NH_4Br.

Изъ непрозрачной красновато-бурой (въ тонкомъ слоѣ прозрачной и оливково-зеленой) жидкости при выпариваніи наполовину обильно выкристаллизовывается желто-зеленое вещество; процентный составъ этого вещества, перекристаллизованнаго нѣсколько разъ изъ воды, былъ найденъ въ слѣдующихъ цифрахъ:

%Cu — 0,44; NH_3 — 17,5; Br — 83,5; Cl — 0,79 (102%).

Окрашиваніе жидкости въ красновато-бурый цвѣтъ, наблюдающееся при взаимодѣйствіи между атакамитомъ и бромистымъ аммоніемъ, повидимому, указываетъ на возникновеніе комплексныхъ веществъ, образующихся при дѣйствіи бромистаго аммонія на растворы солей окиси мѣди при извѣстныхъ условіяхъ концентраціи и т-ры [1]).

ВЫВОДЫ.

Основная соль $CuCl_2 . 3CuO . 3H_2O$ (атакаминъ) вступаетъ во взаимодѣйствіе съ (концентрированными) растворами NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$, $HgCl_2$, $AgNO_3$, NH_4J, NH_4Br.

---

[1]) Abegg. Handbuch d. an. Ch. II, 1, 601, *1908*.

Нерастворимый кристаллическій продуктъ взаимодѣйствія съ NH_4Br по составу отвѣчаетъ приблизительно формулѣ

$$\left[Cu\left(\begin{matrix} NH_4 \\ NH_4 \end{matrix} Cu\right)_3\right]Br_2 . 10NH_4Br —$$

формула атакамита, по Вернеру,

$$\left[Cu\left(\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} Cu\right)_3\right]Cl_2 — .$$

Вода легко отщепляетъ отъ этого продукта NH_4Br.

Изъ равновѣсной жидкости, получающійся при взаимодѣйствіи съ NH_4Br, при выпариваніи выдѣляется желто-зеленое кристаллическое вещество приблиз. состава.

%Cu — 0,44; NH_3 — 17,5; Br — 83,5; Cl — 0,79 (102%).

13 мая 1915 г.

Изъ медицинской химической лабораторіи Императорскаго Московскаго Университета.

(XVII сообщеніе) [1].

Къ вопросу объ экстрактивныхъ веществахъ мускульной ткани.

Объ одной изъ причинъ дефицита при изученіи распредѣленія азота.

И. А. Смородинцева.

Изученіе количественнаго распредѣленія азота въ различныхъ фракціяхъ, получаемыхъ по способу Гулевича [2]) изъ экстрактовъ органовъ, показало, что при осажденіяхъ различными реактивами происходитъ потеря веществъ, содержащихъ азотъ [3]); осо-

---

[1]) Шестнадцать предыдущихъ сообщеній изъ той же лабораторіи по данному вопросу напечатаны въ Zeit. physiol. Chem., съ *1909* по *1914*.

[2]) H. Thierfelder, Hoppe-Seyler's Handb. d. phys. u. path.-chem. Analyse, 758 (*1909*).

[3]) В. И. Скворцовъ. Сравнит. изслѣдов. азот. экстракт. вещ. въ мышечн. ткани теленка и вола. Москва. *1909*. И. А. Смородинцевъ. Объ органическихъ основаніяхъ экстракта печени быка. Учен. Записки Моск. Унив., вып. **18**, 24, *1911*.

бенно замѣтно уменьшеніе экстрактивнаго азота при обработкѣ баритомъ. Въ виду этого я сдѣлалъ попытку выдѣлить вещество примѣшанное къ осадку сѣрнокислаго барита.

Большое количество мясного бульона изъ камеръ Геннеке было осаждено 10% растворомъ сѣрнокислой окиси ртути въ въ 5% сѣрной кислотѣ [1]). Хорошо промытый ртутный осадокъ былъ разложенъ токомъ сѣроводорода и полученная при этомъ жидкость нейтрализована гидратомъ окиси барія. Баритовый осадокъ былъ тщательно промытъ холодной водой при повторномъ растираніи въ ступкѣ. Промытый такимъ путемъ осадокъ при обычномъ ходѣ изслѣдованія выбрасывается, какъ ненужный. Но я рѣшилъ обработать его кипящей водой нѣсколько десятковъ разъ, при чемъ вытяжки фильтровалъ черезъ нагрѣвательную воронку. По выпариваніи этихъ вытяжекъ выпало значительное количество (30 гр.) органическаго вещества, содержавшаго много азота; это вещество очень трудно растворялось въ холодной водѣ и гораздо лучше въ горячей.

Полученное вещество 4 раза было перекристаллизовано изъ кипящей воды съ добавленіемъ животнаго угля. По охлажденіи раствора выдѣлялся мелко кристаллическій порошокъ бѣлаго цвѣта. При нагрѣваніи до 270° вещество не плавилась, не разлагалось и даже не темнѣло.

Предполагая, что имѣю дѣло съ трудно растворимымъ баріевымъ соединеніемъ, я сдѣлалъ опредѣленіе барія:

I. 0,3054 гр. вещества при нагрѣваніи въ тиглѣ съ крѣпкой сѣрной кислотой и при послѣдующемъ прокаливаніи не дали никакого остатка.

II. 0,1000 гр. того же вещества дали 36 куб. сант. N при 17° и 754 мм.

Найдено:	Вычислено для $C_5H_4N_4O$:
II	
N — 41,09%	41,18%.

По процентному содержанію азота и трудной сгораемости вещество это подходитъ къ гипоксантину. Въ виду этого были продѣланы свойственныя гипоксантину [2]) реакціи, которыя вполнѣ подтвердили данныя анализа:

1) Растворимость этого вещества въ холодной водѣ значительно меньше, чѣмъ въ горячей.

---

[1]) И. А. Смородинцевъ. Zeit. physiol., **92**, 228, *1914*.

[2]) H. Thierfelder, Hoppe-Seyler's. Handb. d. phys. u. pathol.-chem. Analyse, стр. 179. Berlin. *1909*.

2) По охлажденіи горячаго воднаго раствора вещество выпадаетъ въ видѣ мелко кристаллическаго порошка, имѣющаго подъ микроскопомъ форму точильныхъ брусковъ.

3) Оно легко растворяется въ щелочахъ и кислотахъ.

4) Изъ горячей разбавленной азотной кислоты по охлажденіи оно выкристаллизовывается въ видѣ точильныхъ брусковъ, собранныхъ друзами.

5) Кристаллы солянокислаго соединенія его имѣютъ форму прямоугольныхъ пластинокъ и длинныхъ призмочекъ.

6) Отъ прибавленія четыреххлористой платины къ горячему солянокислому раствору вещества по охлажденіи выкристаллизовываются блѣдно-желтые тонкіе листочки, сгруппированные въ розетки.

7) Послѣ добавленія пикриновой кислоты выдѣляются блестящія желтыя таблички.

8) Азотнокислое серебро въ горячемъ растворѣ пикрата вызываетъ появленіе лимонножелтаго осадка.

9) Амміачный растворъ ляписа даетъ типичный студенистый осадокъ.

10) Послѣ нагрѣванія съ цинкомъ и соляной кислотой и смѣшенія со щелочью высушеннаго на водяной банѣ остатка получается розоватое окрашиваніе.

11) Ксантиновая проба даетъ отрицательный результатъ.

12) Отъ добавленія къ раствору вещества въ разведенной баритовой водѣ (1 часть насыщенной на 5 частей воды) равнаго объема насыщеннаго раствора гидрата окиси барія черезъ нѣсколько часовъ выкристаллизовались красивые снопы изъ волосковъ до 1 сант. длиной.

Всѣ эти данныя позволяютъ утверждать, что осадокъ сѣрнокислаго барита захватываетъ (адсорбируетъ?) свободный гипоксантинъ, что и является одной изъ причинъ дефицита азота при изученіи его количественнаго распредѣленія въ вытяжкахъ изъ органовъ.

Москва.
19 мая 1915 г.

Изъ медицинской химической лабораторіи Императорскаго Московскаго Университета.

(XVIII сообщеніе).

Къ вопросу объ экстрактивныхъ веществахъ мускульной ткани.

О двойномъ соединеніи креатинина съ азотнокислымъ серебромъ.

И. А. Смородинцева.

Экстрактъ, приготовленный изъ 3,5 кил. свиного мяса отъ только что убитаго животнаго, былъ осажденъ вполнѣ 10% растворомъ сѣрнокислой окиси ртути въ 5% сѣрной кислотѣ [1]). Фильтратъ отъ ртутнаго осадка былъ разложенъ сѣроводородомъ, нейтрализованъ гидратомъ окиси барія и токомъ угольнаго ангидрида, сгущенъ и осажденъ 50% растворомъ фосфорно-вольфрамовой кислоты, до исчезновенія въ пробѣ осадка отъ 1% раствора фосфорно-вольфрамовой кислоты. Растворъ, полученный послѣ разложенія ѣдкимъ баритомъ этого осадка, былъ освобожденъ отъ избытка барита угольнымъ ангидридомъ, нейтрализованъ азотной кислотой, сгущенъ приблизительно до 100 куб. сант. и при амфотерной реакціи осажденъ 25% растворомъ азотнокислаго серебра; пошло около 100 куб. сант. этого реактива, пока капля смѣси начала бурѣть при смѣшеніи на часовомъ стеклышкѣ съ избыткомъ насыщенной баритовой воды (реакція Косселя [2]); при этомъ выпалъ хлопчатый студенистый осадокъ [3]). Черезъ 2 дня при стояніи въ темномъ мѣстѣ осадокъ закристаллизовался. Кристаллы были отсосаны и слегка промыты водой; вѣсъ ихъ по высушиваніи оказался равнымъ 9,0 гр., что соотвѣтствуетъ 0,26% по отношенію къ количеству взятаго мяса. Кристаллы эти очень легко растворяются въ горячей водѣ и хорошо вновь выдѣляются по охлажденіи въ видѣ тонкихъ длинныхъ иголочекъ, собранныхъ шарообразными аггрегатами. Температура разложенія

---

[1]) И. А. Смородинцевъ. Zeit. physiol., **92**, 215 (*1914*).

[2]) A. Kossel. Zeit. physiol., **25**, 179 (*1898*); В. С. Гулевичъ. Zeit. physiol., **27**, 180 (*1899*).

[3]) Въ ходѣ систематическаго изслѣдованія эта фракція должна быть обозначена такъ: ртутный фильтратъ, серебряный осадокъ изъ фосфоровольфраматовъ.

вещества послѣ 5-кратной перекристаллизаціи достигла 188°—191°. При нагрѣваніи на фарфоровой пластинкѣ вещество сгораетъ со вспышкой, выдѣляя желтобурые пары, сильно пучится и оставляетъ металлическое серебро.

Затѣмъ была взята новая порція свиного мяса въ 13,5 кил. и обработана точно такимъ же образомъ. Экстрактъ былъ доведенъ до 2 лит. и въ немъ было опредѣлено количество азота по способу Кьельдаля.

I. Двѣ пробы экстракта по 5 куб. сант. дали NH_3 въ количествѣ, соотвѣтствующемъ 105,3, resp. 105,1 куб. сант. $\frac{1}{10}$ норм. H_2SO_4, откуда содержаніе азота въ экстрактѣ вычислено равнымъ 59,0 гр. или 0,44% по отношенію къ вѣсу взятаго мяса.

При сгущеніи жидкости, получившейся послѣ разложенія баритомъ фосфорновольфрамоваго осадка, выпали кристаллы, похожіе на креатинъ. Они были отфильтрованы и фильтратъ отъ нихъ былъ осажденъ азотнокислымъ серебромъ; при этомъ выдѣлилось при стояніи незначительное количество кристалловъ серебрянаго соединенія (5 гр.). Кристаллы креатина были растворены (не вполнѣ) въ маломъ количествѣ воды и къ этому раствору былъ также добавленъ избытокъ азотнокислаго серебра; черезъ короткое время начало выкристиллизовываться такое же серебряное соединеніе (30 гр.); всего, слѣдовательно, получилось тоже 0,26% этого вещества по отношеніи къ вѣсу взятаго мяса.

Экстрактъ, приготовленный изъ 4,5 кил. воловьяго мяса, при аналогичной обработкѣ далъ 10 гр. точно такого же серебрянаго соединенія, или 0,22% по вѣсу мяса.

При подобной же обработкѣ экстракта изъ 4,5 кил. бараньяго мяса серебряныхъ кристалловъ не получилось; вѣроятно, этотъ экстрактъ былъ недостаточно концентрированъ: въ бараньемъ мясѣ и общее количество экстрактивнаго азота и количество основаній нѣсколько ниже, чѣмъ въ мясѣ вола и свиньи [1]).

Пять разъ перекристаллизованное и высушенное до постояннаго вѣса въ вакуумэксикаторѣ вещество это было подвергнуто анализу.

---

[1]) И. А. Смородинцевъ. Zeit. physiol., **92**, 227 (*1914*).

II. 2,6069 гр. вещества при высушиванiи до постояннаго вѣса въ вакуум-эксикаторѣ потеряли въ вѣсѣ 0,0015 гр.

III. Навѣска 0,2127 гр.: 0,1334 гр. CO_2, 0,0456 гр. H_2O.

IV. Навѣска 0,2018 гр.: 0,1276 гр. CO_2, 0,0474 гр. H_2O.

V. „ 0,1728 гр.: 31,2 куб. сант. N (21°, 750 мм.).

VI. „ 0,1270 гр.: 0,0480 гр. Ag.

VII. „ 0,1320 гр.: 0,0659 гр. AgCl.

$C_4H_9N_4O_5Ag$. Выч.:	%C — 15,94;	H — 2,99;	N — 18,60;		Ag — 35,85;	O — 26,62.
$C_4H_7N_4O_4Ag$. „	„ — 16,97;	„ — 2,5;	„ — 19,81;		„ — 38,13;	„ — 22,59.
Найдено: %III	„ — 17,11;	„ — 2,4;	—	VI	„ — 37,79;	„ —
IV	„ — 17,24;	„ — 2,6;	„ — 20,11;	VII	„ — 37,58;	„ — 22,52.

Элементарный анализъ вещества показалъ, что мы имѣемъ дѣло съ двойнымъ соединенiемъ креатинина съ азотнокислымъ серебромъ состава: $C_4H_7N_3O . AgNO_3$. Въ виду этого часть вещества была разложена сѣроводородомъ и, дѣйствительно, въ фильтратѣ отъ AgS реакцiи Яффе, Вейля и Сальковскаго на креатинъ дали положительный результатъ.

Найденное мною соединенiе было уже получено Нейбауеромъ [1]) при смѣшенiи раствора креатинина съ растворомъ азотнокислаго серебра, при чемъ оно выкристаллизовывалось при стоянiи надъ сѣрной кислотой въ видѣ шарообразныхъ аггрегатовъ изъ тонкихъ иголочекъ. Нейбауеръ опредѣлилъ въ этомъ соединенiи только Ag путемъ прокаливанiя и нашелъ 37,71%, resp. 37,64%, resp. 37,92% Ag (вычислено по даннымъ Нейбауера). Онъ отмѣчаетъ, что вещество это сгораетъ со вспышкой и оставляетъ металлическое серебро.

Въ данномъ же случаѣ это соединенiе образовалось изъ креатина. Возможно, что получающiйся сразу при добавленiи азотнокислаго серебра къ экстракту студенистый осадокъ состоитъ изъ серебрянаго креатина и лишь постепенно въ кисломъ растворѣ переходитъ въ серебряное соединенiе креатинина (при добавленiи азотнокислаго серебра къ амфотерному раствору, получающемуся послѣ разложенiя баритомъ фосфорновольфраматовъ, реакцiя дѣлается кислой).

Чтобы убѣдиться, что, дѣйствительно, такой переходъ креатина въ креатининъ имѣетъ мѣсто подъ влiянiемъ азотнокислаго серебра, я продѣлалъ опытъ съ чистымъ креатиномъ.

Препаратъ креатина, любезно предоставленный мнѣ В. С. Гулевичемъ изъ его коллекцiи, былъ трижды перекристаллизованъ изъ горячей воды.

---

[1]) C. Neubauer. Lieb. Ann., 119, 45 (*1861*).

VIII. 2,1110 гр. свѣже выкристаллизованнаго препарата при высушиваніи при 100° потеряли 0,2547 гр.

Найдено:	Вычислено для $C_4H_9N_3O_2 + H_2O$:
VIII:	
H_2O — 12,07%	12,08%.

1,0 гр. этого вещества былъ растворенъ въ 75 куб. сант. воды (насыщенный растворъ) и къ раствору было добавлено вычисленное количество 25% раствора азотнокислаго серебра— 4,5 куб. сант. — никакой видимой перемѣны отъ этого не произошло. До появленія реакцій Косселя пришлось прилить почти столько же азотнокислаго серебра и даже еще маленькій избытокъ, а всего пошло 9,8 куб. сант. этого раствора ляписа и тогда появилась легкая опалесценція. По истеченіи сутокъ обнаружены лишь слѣды кристаллизаціи по краямъ стакана. Къ раствору было добавлено 2 капли азотной кислоты, чтобы создать слабо кислую среду, какъ и при осажденіи экстрактовъ; реакція стала кислой на лакмусъ, но не на конго. Но и теперь послѣ суточнаго стоянія въ вакуумэксикаторѣ надъ сѣрной кислотой количество кристалловъ почти не увеличилось. Тогда растворъ былъ выпаренъ подъ уменьшеннымъ давленіемъ при 35°—40° до кристаллизаціи. Выдѣлившіеся бѣлые кристаллы были перекристаллизованы изъ малаго количества горячей воды (10 — 15 куб. сант.). Послѣ вторичной перекристаллизаціи въ присутствіи животнаго угля часть серебра возстановилась, и по охлажденіи, на ряду съ главной массой длинныхъ игольчатыхъ, слегка сѣрыхъ кристалловъ серебрянаго соединенія креатинина, обнаружены крупныя призмы непрореагировавшаго креатина.

Въ виду этого кристаллы были смѣшаны съ нагрѣтымъ маточнымъ растворомъ, туда же добавлено еще 1,11 гр. чистаго креатина и равный объемъ 25% раствора азотнокислаго серебра. Снова при стояніи въ вакуумэксикаторѣ выкристаллизовалась смѣсь креатина и серебрянаго соединенія креатинина. Изъ маточнаго раствора отъ смѣси выпали уже однородные, легче растворимые кристаллы двойного соединенія креатинина съ азотнокислымъ серебромъ.

Кристаллы эти были любезно изслѣдованы В. С. Гулевичемъ въ поляризаціонномъ микроскопѣ, при чемъ они оказались длинными прямыми иголочками, съ затемнѣніемъ приблизительно параллельнымъ, по длинѣ +.

IX. 0,1638 гр. вещества при прокаливаніи оставили 0,0624 гр. Ag.

$C_4H_7N_4O_4Ag$. Вычислено: %Ag — 38,13.
Найдено; IX „ — 38,10.

Слѣдовательно, и опытъ съ глинистымъ креатиномъ привелъ къ установленію интереснаго факта превращенія креатина въ креатининъ подъ вліяніемъ азотнокислаго серебра въ слабо кислой средѣ.

Москва.
27 мая 1915 г.

Изъ химической лабораторіи Новороссійскаго Университета.

О теплотѣ растворенія въ смѣшанныхъ растворителяхъ.

С. Танатара.

Въ 1894 году въ напечатанной въ этомъ журналѣ статьѣ „Къ теоріи Аррениуса" я пришелъ къ заключенію и затѣмъ прямымъ опытомъ подтвердилъ, что при раствореніи хлористаго калія въ 44% до 50% спиртѣ поглощается почти на двѣ большихъ калоріи больше тепла, чѣмъ при раствореніи въ водѣ. Затѣмъ въ томъ-же году въ статьѣ „Zur Theorie der elektrolytischen Dissociation" [1]) я въ концѣ статьи далъ таблицу теплотъ растворенія, изъ которой видно, что случай съ хлористымъ каліемъ не представляетъ исключенія, а что вообще при раствореніи электролитовъ и неэлектролитовъ въ смѣси алкоголя съ водой поглощается добавочное тепло. Здѣсь я вновь приведу эту таблицу:

Растворенн вещества.	$t°$	% спирта	Теплота раствор.	Теплота растворенія въ водѣ.
KNO_3 . .	14,0	44%	—9,877	—8,300 Bert.; —8,520 Thoms.
» . . .	17,7	16,66	—9,797	—
KCl . . .	17,4	16,66	—5,835	—4,4 Bert..
NaCl . . .	19,1	16,66	—2,478	—1,180 Thoms.
Сахароза .	17,9	16,66	—3,796	—1,179
CH_3—COOH	17,8	16,66	—1,004	+0,400 Bert; +0,15 Thoms.
CH_3—OH .	18,2	16,66	+0,876	—

[1]) Zeit. phys. Chem., 15.

Эта таблица подтверждаетъ высказанное мною тогда-же мнѣніе, что добавочное поглощеніе тепла при раствореніи въ смѣсяхъ алкоголя и воды нельзя приписать всецѣло измѣненію степени іонизаціи. Для электролитовъ приходилось принять возможность взаимодѣйствія между іонами и растворителемъ. Но изъ таблицы видно, что неэлектролиты (сахароза, метиловый спиртъ) относятся также какъ электролиты. Слѣдовательно, нужно-бы было признать возможность взаимодѣйствія между растворенными веществомъ и компонентами растворителя или циклъ взаимодѣйствія, термическій эффектъ котораго выражается поглощеніемъ тепла. Какъ извѣстно нынѣ имѣется много сторонниковъ признанія существованія сольватовъ, т. е. продуктовъ взаимодѣйствія между растворенными веществомъ и растворителемъ.

Въ 1912 и 1913 году Н. А. Колоссовскій опубликовалъ въ этомъ-же журналѣ нѣсколько работъ, посвященныхъ термохимическому изслѣдованію растворенія въ смѣшанныхъ растворителяхъ. Этимъ авторомъ весьма тщательно изслѣдованы теплоты растворенія электролитовъ $NaCl$, $NaNO_3$, KCl, KNO_3, $NaBr$, NaJ, KBr и KJ въ смѣсяхъ этиловаго спирта съ водой. Опредѣлены также теплоты растворенія $NaCl$ $NaNO_3$, KCl и KNO_3 въ смѣси 50 частицъ метиловаго спирта съ 200 частицами воды. Неэлектролитамъ авторъ удѣлилъ меньше вниманія и опредѣлилъ теплоты растворенія глицерина, фенола, а сахарозы только въ 33,83%-номъ этиловомъ спиртѣ. Во всѣхъ случаяхъ подтверждается добавочное поглощеніе тепла по сравненію съ раствореніемъ въ водѣ. Вопросъ же о томъ, какъ относится теплота растворенія въ смѣсяхъ алкоголя съ водой къ теплотѣ растворенія въ другомъ компонентѣ растворителя — въ алкоголѣ—этотъ вопросъ, возникающій при растворимости даннаго вещества и въ водѣ, и въ алкоголѣ, авторомъ не затронутъ. Главнѣйшій выводъ, къ которому приходитъ авторъ на основаніи своихъ изслѣдованій заключается въ слѣдующемъ: авторъ полагаетъ, что алкоголь съ водой образуютъ гидраты съ выдѣленіемъ тепла и что при раствореніи вещества въ смѣси алкоголя съ водой, растворенное вещество вытѣсняетъ алкоголь изъ этихъ гидратовъ, образуя гидраты съ водой. Падаетъ-ли максимумъ поглощенія тепла тоже при раствореніи въ 33% метиловомъ спиртѣ или иной концентраціи изъ опытовъ Колоссовскаго не видно, ибо изслѣдовано раствореніе въ метиловомъ спиртѣ только одной концентраціи. Возникаетъ также вопросъ—играетъ ли тутъ особенную роль вода или это общее

явленіе, т. е. поглощается-ли добавочное тепло при раствореніи въ смѣсяхъ двухъ растворителей, напримѣръ двухъ спиртовъ. Пока эти вопросы не выяснены, невозможно дать обоснованное объясненіе замѣченному мною факту поглощенія добавочнаго тепла при раствореніи электролитовъ и неэлектролитовъ въ смѣсяхъ этилового спирта съ водой. Ясно, что для электролитовъ вопросъ усложняется еще соображеніями объ измѣненіи степени іонизаціи и, потому, въ первой очереди должно быть изучено раствореніе *неэлектролитовъ* въ смѣсяхъ двухъ растворителей.

Однако, пока слѣдующія соображенія говорятъ противъ гипотезы Колосовскаго. При смѣшеніи одной частицы спирта съ пятью частицами воды (33,83% спиртъ) выдѣляется тепла по даннымъ Дюпре и Пэжо 1,3 калоріи. Если же вычесть количество выдѣляемаго тепла, зависящаго отъ проходящаго при смѣшеніи сжатія, то на долю химическаго взаимодѣйствія между спиртомъ и водою остается всего 0,856 калоріи на частицу спирта. При раствореніи теперь частицы какого-либо вещества въ 30% спиртѣ, если только при этомъ происходитъ, какъ думаетъ Колоссовскій, разложеніе гидрата спирта и образуется гидратъ раствореннаго вещества, то добавочное поглощеніе тепла не должно превысить 0,856 калоріи. Между тѣмъ по даннымъ Колоссовскаго это добавочное поглощеніе тепла для $NaCl = 1{,}941$ калоріямъ, а для сахарозы $= 3{,}377$ калоріямъ, а по моему вышеприведенному опредѣленію въ 16% спиртѣ добавочное поглощеніе тепла для сахарозы $= 2{,}617$ калорій. По моимъ нижеприведеннымъ опредѣленіямъ выясняется, что добавочно поглощается тепла при раствореніи $HgCl_2$ въ 40% спиртѣ 2,409, янтарной кислоты въ 20% спиртѣ 2,174, а при раствореніи изопропиловаго спирта въ 40% спиртѣ поглощеніе тепла доходитъ даже до 4,060 калоріи. Для послѣдняго случая нужно замѣтить, что раствореніе изопропиловаго спирта въ этиловомъ спиртѣ происходитъ, какъ видно изъ нижеприведенной таблицы, почти безъ термическаго эффекта. Слѣдовательно, нельзя сказать, что при раствореніи изопропиловаго спирта въ 40% этиловомъ спиртѣ поглощается еще тепло вслѣдствіе взаимодѣйствія между двумя спиртами, находящимися въ смѣси.

Въ виду этихъ соображеній я началъ новое систематическое изслѣдованіе этого явленія — добавочнаго поглощенія тепла при раствореніи въ смѣшанныхъ растворителяхъ при различномъ вѣсовомъ отношеніи компонентовъ растворителя. Чтобы элиминировать вліяніе измѣненія іонизаціи, я выбралъ объектомъ изслѣ-

дованія мочевину. Между испытанными мною неэлектролитами мочевина отличается малымъ молекулярнымъ вѣсомъ (60) и легкой растворимостью какъ въ водѣ, такъ и въ метиловомъ и этиловомъ спиртахъ, различной крѣпости вплоть до 100% спиртовъ, такъ что во всѣхъ опытахъ съ мочевиной раствореніе заканчивалось менѣе чѣмъ въ полъ минуты. Это обстоятельство значительно уменьшаетъ поправки на измѣненіе температуры калориметра отъ вліянія окружающей среды. Поправки эти не превышали поэтому 0,02° — 0,03°. Во всѣхъ нижеприведенныхъ опытахъ растворялся въ калориметрѣ одинъ и тотъ же вѣсъ мочевины—5 гр. съ точностью до 0,005 гр. въ 300 куб. сант. растворителя. Всѣ опыты произведены при температурѣ 15° — 18° — въ калориметрѣ Бертело съ Бекмановскимъ термометромъ, дѣленнымъ на сотыя доли градуса. Отсчитыванія показаній термометра производились съ точностью до 0,005°. Водный эквивалентъ термометра и платиноваго калориметра вмѣстѣ равняется въ среднемъ изъ двухъ опредѣленій 6,25 гр. воды. Вычисленія теплоты растворенія одной частицы мочевины (Q) производилось по слѣдующей формулѣ.

$$Q=[C\times d\times 300+6{,}25]\times(t-t')\times\frac{M}{p}.$$

C = теплоемкости жидкости въ калориметрѣ. Изъ изслѣдованій Колоссовскаго видно, что теплоемкости слабыхъ растворовъ мало отличаются отъ теплоемкости растворителя. Поэтому я принялъ за теплоемкость раствора теплоемкость растворителя, т. е. теплоемкость спирта данной крѣпости. Эти теплоемкости опредѣлены многими изслѣдователями и приведены въ таблицахъ Ландольта за 1912 г. Нерѣдко приходилось интерполяціей вычислять по этимъ даннымъ теплоемкость спирта той крѣпости, которой былъ взятъ мною для изслѣдованій. Я полагаю, что ошибки, происходящія отъ сдѣланныхъ мною допущеній столь малы, что не могутъ значительно измѣнить полученные результаты относительно теплотъ растворенія и затемнить ходъ измѣненія послѣднихъ въ зависимости отъ состава смѣшаннаго растворителя.

d = удѣльному вѣсу растворителя при 15,5 — по даннымъ Д. И. Менделѣева.

$t-t'$ = поправленной разности температуры калориметра до и послѣ растворенія. Благодаря быстрому раствореню мочевины поправки не превышали 0,02° — 0,03°.

M = молекулярному вѣсу растворенпаго вещества, а p = вѣсу растворенпаго вещества. Для мочевины $M = 60$. Очевидно, что чѣмъ меньше $\frac{M}{p}$, тѣмъ меньше ошибка при вычисленіи теплоты растворенія. Для мочевины $p = 5$ гр. во всѣхъ опытахъ, а для другихъ веществъ, изслѣдованныхъ въ этой работѣ p колеблется въ довольно широкихъ предѣлахъ, сообразно скорости ихъ растворенія: для веществъ нескоро растворяющихся приходилось брать меньшія количества вещества на тѣ-же 300 куб. сант. растворителя, дабы раствореніе закончилось максимумъ въ три минуты.

Ниже я привожу таблицу результатовъ, полученныхъ мною для мочевины:

Спиртъ этиловый.		Метиловый.
% спирта.	Теплота растворенія чистой мочевины.	
0% (вода)	— 3,600	— 3,600
6%	— 3,963	— 3,948
15%	— 4,188	— 4,305
24%	— 4,228	— 4,350
30%	— 4,118	— 4,281
33,83%	— 4,086	— 4,211
40%	— 4,011	— 3,490
70%	— 2,980	— 3,096
100%	— 3,012	— 2,796

Изъ этой таблицы видно, что отрицательная теплота растворенія въ смѣси алкоголей съ водою больше, чѣмъ въ водѣ и больше, чѣмъ въ алкоголѣ. Максимумъ поглощенія тепла приходится въ интервалѣ между 24% и 30% содержанія спирта въ смѣси.

Такъ какъ по схемѣ Колоссовскаго нужно предположить состояніе равновѣсія между гидратами спирта и гидратами мочевины, то должно бы сказаться вліяніе концентраціи мочевины на величину теплоты растворенія. Опытъ показалъ, что теплота растворенія не зависитъ отъ концентраціи мочевины. Въ 300 куб. сант.

$30^0/_0$-наго этиловаго и метиловаго спирта я растворялъ въ калориметрѣ 2,5 гр., 5 гр. и 10 гр. мочевины.

Въ слѣдующей таблицѣ сведены результаты этихъ опытовъ.

Спиртъ этиловый.		Метиловый.
Мочевины.	Теплота растворенія.	
2,5 гр.	— 4,165	— 4,280
5,0 »	— 4,118	— 4,281
10,0 »	— 4,100	— 4,240

Такъ какъ максимумъ поглощенія тепла при раствореніи мочевины въ смѣсяхъ спиртовъ съ водой падаетъ на интервалъ между $24^0/_0$ и $30^0/_0$ содержанія спирта, то теплоту растворенія ниже приведенныхъ веществъ, между которыми находятся электролиты и неэлектролиты, я опредѣлилъ только въ $24^0/_0$ — $30^0/_0$ и $100^0/_0$ метиловомъ и этиловомъ спиртѣ. Я уже упоминалъ, что результаты этихъ опытовъ не могутъ сравниться по точности съ результатами опытовъ съ мочевиной вслѣдствіе медленности растворенія. Кромѣ того, приходилось брать много меньше двѣнадцатой доли граммъ-молекулы вещества. Результаты этихъ опытовъ сведены къ слѣдующей таблицѣ (см. стр. 1285).

Въ слѣдующей статьѣ я приведу результаты опредѣленія теплоты растворенія мочевины въ смѣсяхъ метиловаго, этиловаго и изопропиловаго спиртовъ.

Воздерживаясь пока отъ попытки дать какое-либо объясненіе наблюденнымъ фактамъ, не могу не указать на одно обстоятельство. Замѣчательно, что вязкости смѣсей метиловаго и этиловаго спирта, съ водой имѣютъ максимумы въ интервалахъ концентраціи спирта, почти совпадающихъ съ концентраціей, при которой происходитъ наибольшее поглощеніе тепла при раствореніи. Данныя о вязкости этихъ двухъ спиртовъ различной крѣпости приведены въ физико-химическихъ таблицахъ Ландольта и показываютъ, что максимумомъ вязкости при 20° обладаютъ $37{,}82^0/_0$ метиловый и $39{,}65^0/_0$ этиловый спиртъ.

Я надѣюсь, что удастся найти причинную связь совпаденія максимума вязкости смѣсей спиртовъ съ водой съ максимумомъ

% спирта.	Спиртъ этиловый.					Метиловый.		
	Теплота растворенія.							
	$HgCl_2$	KJ	Янтарная кислота.	Пикриновая кислота.	Изопропил. спиртъ.	$HgCl_2$	Пикриновая кислота.	Янтарная кислота.
0% (вода)	− 3,00	− 5,110	− 6,528	− 7,100	+ 3,760	− 3,00	− 7,100	− 6,528
24%	− 5,142	− 6,412	− 8,700	− 7,854	+ 1,057	—	− 8,446	—
30%	− 5,409	− 6,407	− 8,149	− 7,354	− 0,300	—	—	—
99—100	− 1,292	− 2,300	− 4,560	− 1,642	− 0,022	− 0,809	− 4,181	− 4,628

теплоты, поглощающейся при раствореніи въ этихъ смѣсяхъ электролитовъ и неэлектролитовъ.

Что касается попытки Колоссовскаго объяснить максимумъ поглощенія тепла въ 30% спиртѣ, то мнѣ кажется, что попытка эта основана на недоразумѣніи. На страницѣ 1673 этого Журнала Колоссовскій пишетъ: было-бы удивительно, если-бы этого максимума не было. Именно потому, что онъ соотвѣтствуетъ самому прочному соединенію воды со спиртомъ, соединенію, обнаруживаемому также наибольшимъ количествомъ тепла, выдѣляемымъ при раствореніи спирта въ водѣ и отвѣчающимъ по даннымъ Дюпре и Пэжо составу 30 частей (или немного болѣе) спирта на 70 частей воды.

На самомъ дѣлѣ такого максимума нѣтъ: максимумъ тепла (2,4 калоріи) выдѣляется при раствореніи спирта въ большомъ количествѣ воды, а при образованіи 30% спирта выдѣляется всего 1,3 калоріи. Тѣ данныя Дюпре и Пэжо, на которыя ссылается Колоссовскій (стр. 1674), представляютъ количества тепла, разсчитанныя на граммъ смѣси и вовсе не пропорціанальны теплотѣ растворенія частицы спирта въ различныхъ количествахъ воды.

Одесса.
27 мая 1915 г.

Изъ лабораторіи органической химіи Московскаго Техническаго Училища.

О нитрованіи α-аминопиридина [1]).

А. Е. Чичибабина и Б. А. Разоренова.

(Статья 2-я) [2]).

Какъ показали опыты, произведенные раньше однимъ изъ насъ, α-аминопиридинъ легко нитруется азотной кислотой въ крѣпкой сѣрной кислотѣ, причемъ было выдѣлено два изомерныхъ аминонитропиридина

---

[1]) Доложено въ засѣданіи Отдѣленія Химіи Московскаго Общества Любителей Естеств., Антроп. и Этн., 10 декабря 1914 г.

[2]) Ст. 1-я. Чичибабинъ. Ж. Р. Х. О., **44**, 1236 *(1914)*.

NO_2 NH_2 N

и повидимому

NO_2 NH_2 N .

При новыхъ опытахъ нитрованія, однако же, получались весьма колеблющіеся выходы аминонитропиридиновъ и кромѣ того получались другіе продукты, одинъ изъ которыхъ былъ сперва ошибочно принятъ за сѣрнокислую соль аминонитропиридина [1]). Изслѣдованіе этихъ продуктовъ позволило разобраться въ механизмѣ реакціи нитрованія, причемъ результаты этого изслѣдованія можно считать въ значительной степени неожиданными.

А именно, оказалось, что реакція нитрованія α-аминопиридина направляется прежде всего на водородъ аминогруппы, такъ что первымъ продуктомъ реакціи является нитраминъ строенія

$— NH . NO_2$, N

который и былъ раньше принятъ за сѣрнокислую соль аминонитропиридина. Описанные же раньше аминонитропиридины, содержащіе нитрогруппу въ ядрѣ, являются уже вторичными продуктами, происшедшими путемъ изомеризаціи перваго продукта.

$— NH . NO_2$ N → NO_2 NH_2 N и NO_2 NH_2 N .

Аналогъ пиридилнитрамина - фенилнитраминъ, $C_6H_5NH . NO_2$, открытый Бамбергеромъ и Шторхомъ [2]) и названный ими бензолдіазокислотой, въ настоящее время уже довольно хорошо изслѣ-

---

[1]) L. c., стр. 1239.

[2]) Ber., **26**, 471 *(1893)*.

дованъ. Бамбергеромъ было высказано предположеніе, что онъ является первымъ продуктомъ при нитрованіи анилина. Однако, этимъ путемъ простѣйшій нитраминъ не былъ полученъ, что объясняется его крайней чувствительностью къ кислотамъ, изомеризующимъ его въ смѣсь изомерныхъ нитранилиновъ. Лишь тризамѣщенные анилины типа

X

X X

NH_2

могли быть непосредственно пронитрованы въ аминогруппѣ, напр., пикраминъ [1]) даетъ этимъ путемъ нитраминъ строенія

NO_2

NO_2 NO_2

$NH.NO_2$.

Для пиридиноваго аналога бензолдіазокислоты замѣчательнымъ свойствомъ является его необыкновенная прочность по отношенію къ кислотамъ. Растворы пиридилнитрамина въ крѣпкой сѣрной кислотѣ при низкихъ температурахъ (ниже 0°) могутъ сохраняться очень долго безъ замѣтнаго разложенія и лишь медленно измѣняются при комнатной температурѣ. Кипяченіе вещества съ 30%-ной сѣрной кислотой производитъ лишь весьма медленную изомеризацію. Изомеризація происходитъ легко лишь при нагрѣваніи съ крѣпкой сѣрной кислотой, причемъ и получаются описанные изомерные аминонитропиридины. Изомеризація можетъ происходить и при непосредственномъ дѣйствіи азотной кислоты на растворъ α-аминопиридина въ сѣрной кислотѣ, если смѣсь при этомъ не достаточно охлаждается, чѣмъ и объясняются измѣнчивые результаты нитрованія въ прежнихъ опытахъ.

При изомеризаціи получается въ преобладающемъ количествѣ α-амино-β-нитропиридинъ. Повидимому, однако же, второй изомеръ получается въ количествѣ тѣмъ большемъ, чѣмъ выше температура, при которой происходитъ изомеризація нитрамина.

---

[1]) Ber., **41**, 3094 *(1908)*; **42**, 2959 *(1909)*.

Дальнѣйшее дѣйствіе азотной кислоты на α-амино-β_1-нитропиридинъ приводитъ къ полученію нитрамина строенія

NO_2

— $NH . NO_2$,

N

получавшагося и раньше въ качествѣ побочнаго продукта нитрованія аминопиридина, если только былъ взятъ избытокъ азотной кислоты. Этотъ нитраминъ изомеризуется еще гораздо труднѣе, чѣмъ простѣйшій пиридиннитраминъ, въ аминодинитропиридинъ, которому, по всему вѣроятію, принадлежитъ строеніе:

NO_2 NO_2

NH_2 .

N

Вторымъ замѣчательнымъ свойствомъ пиридиновыхъ нитраминовъ является почти полная потеря основныхъ свойствъ азота пиридиноваго ядра. Наоборотъ, кислотныя свойства выражены въ нихъ очень сильно. Впрочемъ, нами пока еще не вполнѣ выясненъ вопросъ о существованіи двухъ изомеровъ (таутомеровъ) пиридилнитрамина. Нѣкоторая разница въ скорости разложенія растворовъ углекислыхъ щелочей для различныхъ препаратовъ, а также и разница во внѣшнемъ видѣ ихъ, быть можетъ, объясняется существованіемъ изомеровъ

— $NH . NO_2$ и — $N = N \langle {}^{O}_{OH}$.

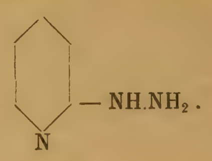
N N

Возстановленіемъ простѣйшаго нитрамина

— $NH . NO_2$,

N

цинковой пылью въ щелочномъ растворѣ можетъ быть легко полученъ простѣйшій гидразинъ [1]) пиридиноваго ряда



Экспериментальная часть.

Полученіе пиридилнитрамина $C_5H_4N — NH . NO_2$. Къ 10%-ному раствору аминопиридина въ крѣпкой сѣрной кислотѣ прибавляется маленькими порціями при энергичномъ охлажденіи сосуда азотная кислота въ избыткѣ 10% противъ теоретическаго количества (на 50 гр. аминопиридина 39 гр. моногидрата, или 60 гр. 65%-ной азотной кислоты). Смѣси даютъ постоять около $^1/_2$ часа, время отъ времени взбалтывая и охлаждая водой, или снѣгомъ.

При выливаніи продукта на ледъ и разбавленіи водой получается обильный бѣлый осадокъ. Осадокъ отфильтровывается съ отсасываніемъ, а фильтратъ отчасти усреднялся ѣдкимъ натромъ, причемъ выпадаетъ еще небольшое количество того же продукта. Послѣ отсасыванія продуктъ представляетъ слегка желтоватый порошокъ. Отъ свѣта и воздуха желтизна осадка усиливается.

При перекристаллизовкѣ изъ горячей воды вещество получается въ видѣ прекрасныхъ почти бѣлыхъ иголъ. Сухія иглы разлагаются около 184° съ выдѣленіемъ газовъ. Вещество довольно хорошо растворимо въ горячей водѣ и мало растворимо въ холодной, растворимо въ спиртѣ и уксусномъ эфирѣ, нерастворимо въ бензолѣ и лигроинѣ, слегка растворяется въ крѣпкихъ минеральныхъ кислотахъ. Слабые растворы ѣдкихъ щелочей растворяютъ вещество очень быстро, крѣпкіе же—осаждаютъ листочки щелочныхъ солей нитрамина. Въ растворѣ соды нитраминъ растворяется съ выдѣленіемъ углекислаго газа.

Навѣска 0,1996 гр.: CO_2 — 0,3133 гр.; H_2O — 0,0671 гр.
„ 0,1268 гр. Получено 34,56 куб. сант. N при 23°. Давл. 752 мм.

$C_5H_5N_3O_2$. Вычислено: $\%$C — 43,13; $\%$H — 3,60; $\%$N — 30,13.
Найдено: „ — 42,81; „ — 3,73: „ — 30,23.

---

[1]) Гомологи его, напр., αα-лутидил-γ-гидразинъ были уже раньше получены Марквальдомъ и Рудзикомъ. Ber., **31**, 2496 *(1898)*; **36**, 1111 *(1903)*.

Приблизительно, тѣ же выходы нитрамина получались, когда было взято 3% избытка азотной кислоты.

При прибавленіи къ щелочному раствору нитрамина крѣпкихъ растворовъ щелочей выдѣляются соли щелочныхъ металловъ въ видѣ блестящихъ пластиночекъ. Каліевая соль можетъ быть перекристаллизована изъ горячаго спирта, изъ котораго она выдѣляется въ видѣ пластинчатыхъ иголъ или пластинокъ съ перламутровымъ блескомъ.

Изомеризація нитрамина $C_6H_4N—NH.NO_2$ въ смѣсь аминонитропиридиновъ (кольцо пиридина с NO_2 и NH_2, N) **и** (кольцо пиридина с NO_2 и NH_2, N).

1) 10 гр. нитрамина растворены въ 50 куб. сант. крѣпкой сѣрной кислоты и нагрѣты на водяной банѣ до 50°. Произошло покраснѣніе и затѣмъ потемнѣніе смѣси, причемъ замѣчалось выдѣленіе пузырьковъ газа и саморазогрѣваніе жидкости. Черезъ полчаса стоянія при 50° изомеризація заканчивается, судя по тому, что при разбавленіи водой и частичной нейтрализаціи уже не выдѣляется осадокъ нитрамина. Продуктъ выливался на ледъ, и къ жидкости прибавлялся растворъ ѣдкаго натра до щелочной реакціи при сильномъ охлажденіи ледяной водой, причемъ продуктъ изомеризаціи выдѣляется въ видѣ желтаго порошка. Раздѣленіе изомеровъ производилось перегонкой съ парами воды, какъ это описано въ первой статьѣ о нитрованіи аминопиридина [1]). Получилось чистыхъ, перекристаллизованныхъ изъ горячей воды изомеровъ 8 гр. $\alpha\beta_1$ — изомера и 1,1 гр. $\alpha\beta$ — изомера.

II. При погруженіи такого же количества раствора тетрамина въ сѣрной кислотѣ въ кипящую водяную баню произошло сильное вскипаніе смѣси. Послѣ раздѣленія получилось 7,5 гр. $\alpha\beta_1$ — изомера и 2,4 $\alpha\beta$ — изомера.

III. Такой же растворъ оставленъ стоять при 27°. Черезъ полчаса температура сама собой поднялась до 47°, причемъ происходило слабое выдѣленіе пузырьковъ газа. Выходъ сырой смѣси аминонитропиридиновъ 82% теоретическаго.

IV. При температурѣ 20° замѣтнаго повышенія температуры

---

[1]) Чичибабинъ. Ж. Р. Х. О., **46**, 1239 *(1914)*.

не наблюдалось. На слѣдующій день, однако же, уже не оставалось неизмѣненнаго нитрамина.

Выходы смѣси нитраминовъ, обыкновенно, колебались между 80—90% теоретическаго.

Нитрованіе α-амино-β_1-нитропиридина.

Нитропиридилнитраминъ

$$NO_2\text{-}C_5H_3N\text{—}NH.NO_2 .$$

Нитрованіе аминонитропиридина производилось въ тѣхъ же условіяхъ, какъ и нитрованіе аминопиридина, т. е., аминонитропиридинъ растворялся въ сѣрной кислотѣ, и при охлажденіи приливалась азотная кислота въ небольшомъ избыткѣ (3—10%) противъ теоретическаго количества. Черезъ полчаса продуктъ выливался въ воду, причемъ выпадаетъ кристаллическая масса нитронитрамина. Выходъ сырого продукта до 95% теоретическаго.

Нитронитраминъ можетъ быть перекристаллизованъ изъ горячей воды, откуда онъ выдѣляется въ видѣ крупныхъ пластинокъ, или пластинчатыхъ иголъ, разлагающихся при нагрѣваніи въ капиллярѣ. Въ слабыхъ кислотахъ онъ не растворимъ. Въ разведенныхъ щелочахъ нитронитраминъ растворяется весьма легко, крѣпкія же щелочи осаждаютъ соли нитрамина. Натріевая соль кристаллизуется изъ воды въ видѣ пластинокъ, а изъ спирта въ иглахъ. При нагрѣваніи соль разлагается со вспышкой.

0,0895 гр. нитрамина дали 24,6 куб. сант. N при 23° и 753 мм.

$C_5H_4N_4O_4$. Вычислено: %N — 30,44.
Найдено: „ — 30,44.

Тотъ же нитронитраминъ можетъ быть легко выдѣленъ кристаллизаціей изъ горячей воды продукта нитрованія смѣси аминонитропиридиновъ, получающейся при изомеризаціи пиридилнитрамина. При этомъ самыхъ нитраминовъ можно и не выдѣлять изъ сѣрнокислаго раствора, а непосредственно нитровать изомеризованный продуктъ азотной кислотой въ вышеописанныхъ условіяхъ. Можно, слѣдовательно, исходить прямо изъ нитрамина, пронитровать одной молекулой азотной кислоты, произвести изо-

меризацію нитрамина и затѣмъ пронитровать второй молекулой азотной кислоты для полученія смѣси нитронитраминовъ

NO_2 $NHNO_2$ N и NO_2 $NHNO_2$ N,

въ которой первый нитраминъ находится въ преобладающемъ количествѣ.

Изомеризація нитронитраминовъ.

Полученіе аминодинитропиридина. При изомеризаціи обоихъ изомерныхъ нитронитраминовъ можно было ожидать образованія одного и того же аминодинитропиридина строенія

NO_2 NO_2 NH_2 N.

Поэтому для изомеризаціи брался какъ чистый α-амино-β_1-нитронитраминъ, такъ и сырая смѣсь нитропиридиннитраминовъ, получающаяся нитрованіемъ аминопиридина вышеуказаннымъ способомъ. Дѣйствительно, при этомъ могло быть выдѣлено лишь одно вещество состава аминодинитропиридина. Это обстоятельство служитъ косвеннымъ доказательствомъ строенія второго аминонитропиридина, какъ αβ-изомера

NO_2 NH_2 N,

а также и строенія аминодинитропиридина.

Изомеризація нитропиридилнитраминовъ идетъ еще гораздо труднѣе, чѣмъ для простѣйшаго пиридилнитрамина. Растворы нитропиридилнитрамина въ обыкновенной крѣпкой сѣрной кислотѣ совершенно устойчивы при обыкновенной температурѣ и мало измѣняются и при 45°.

I. 5 гр. 10%-наго раствора нитронитрамина въ сѣрной кислотѣ были нагрѣты сначала 1 часъ при 65°, а затѣмъ четверть

часа при 150°. Продуктъ былъ вылитъ въ воду при сильномъ охлажденіи. При приливаніи къ этому раствору раствора ѣдкаго натра при охлажденіи выпалъ сначала осадокъ изъ сильно кислаго раствора (1), при дальнѣйшей нейтрализаціи выпалъ изъ слабокислаго раствора новый желтый осадокъ (2), и, наконецъ, послѣ того, какъ растворъ сдѣлался щелочнымъ, выпалъ еще желтый осадокъ (3).

Всѣ три осадка отдѣльно отфильтровывались, промывались водой и перекристаллизовывались изъ горячей воды. Осадокъ, выпавшій изъ сильно кислаго раствора, оказался неизмѣненнымъ нитронитраминомъ

NO_2 ... $NHNO_2$. (N)

Третій осадокъ (изъ щелочнаго раствора) представлялъ по температурѣ плавленія и другимъ свойствамъ α-амино-β_1-нитропиридинъ. Наконецъ, осадокъ, выпавшій изъ слабо кислаго раствора, оказался искомымъ аминодинитропиридиномъ. При перекристаллизовкѣ изъ горячей воды послѣдній выдѣлялся въ видѣ прекрасныхъ длинныхъ соломенно-желтыхъ иголъ, плавящихся безъ замѣтнаго разложенія при 191°—192°. Выходъ чистаго вещества около 1 гр.

Такимъ образомъ, даже при 150° изомеризація прошла не до конца. Несомнѣнно въ описанныхъ выше условіяхъ имѣетъ также мѣсто, на ряду съ изомеризаціей, реакція съ водой, обратная реакція нитрованія:

$$NO_2\text{-}C_5H_3N\text{-}NHNO_2 + H_2O = NO_2\text{-}C_5H_3N\text{-}NH_2 + HNO_3 .$$

Образующаяся азотная кислота, вѣроятно, дѣйствуетъ окисляющимъ образомъ, что подтверждается выдѣленіемъ при описанной реакціи бурыхъ окисловъ азота.

II. При нагрѣваніи такого же раствора, какъ въ первомъ опытѣ, въ теченіе 2-хъ часовъ при 60° получилось лишь немного аминодинитропиридина, а также и α-амино-β_1-нитропиридина. Большая часть нитронитрамина осталась неизмѣненной.

III. Нѣсколько лучшіе результаты получились, когда нитронитраминъ былъ растворенъ въ безводной сѣрной кислотѣ (моногидратъ). Въ реакцію былъ взятъ 20%-ный растворъ нитронитраминовъ и нагрѣваніе велось при 40°—50° въ теченіе 1 часа. Получилось около 40% аминодинитропиридина. Однако, и въ этихъ условіяхъ частью отщепляется азотная кислота, частью остается неизмѣненнымъ нитронитраминъ.

IV. При внесеніи сухого нитронитрамина въ дымящую сѣрную кислоту при обыкновенной температурѣ произошла вспышка. Изъ раствора было выдѣлено лишь немного α-амино-β_1-нитропиридина.

Аминодинитропиридинъ

NO_2, NO_2, NH_2, N

Аминодинитропиридинъ мало растворимъ въ холодной водѣ, гораздо лучше—въ горячей. При охлажденіи горячихъ растворовъ выкристаллизовывается очень медленно. Легко растворяется лишь въ крѣпкихъ минеральныхъ кислотахъ, чѣмъ можно воспользоваться для очищенія отъ аминомононитропиридина, кристаллизуя смѣсь изъ 1%-ной соляной кислоты. Со щелочами аминодинитропиридинъ медленно даетъ бурое окрашиваніе, но замѣтно при этомъ не растворяется. Плавится при 191°—192°.

Навѣска 0,2137 гр. Получено 0,2531 гр CO_2 и 0,0442 гр. H_2O.
„ 0,0897 гр. „ 24,52 куб. сант. N при 23° и 753 мм.

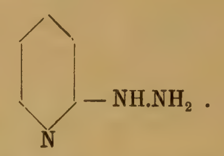
$C_5H_4N_4O_4$. Вычислено: %C — 32,59; %H — 2,19; %N — 30,44.
Найдено: „ — 32,30; „ — 2,30; „ — 30,35.

Возстановленіе пиридилнитрамина въ пиридилгидразинъ.

15 гр. пиридилнитрамина растворялись въ 300 куб. сант. 10%-ной щелочи. Растворъ охлаждался до 0° и возстанавливался цинковой пылью, взятой въ полуторномъ количествѣ противъ теоретическаго количества (цинковая пыль была предварительно анализирована). Цинковая пыль прибавлялась небольшими порціями при энергичномъ турбинированіи. Вся операція продолжалась 4 часа. Послѣ этого смѣсь извлекалась пять разъ эфиромъ; эфирный растворъ сушился поташемъ, и эфиръ отгонялся съ дефлегматоромъ. Остатокъ былъ перегнанъ подъ уменьшеннымъ давленіемъ.

При этомъ получилась небольшая фракція 100°—128°, пахнущая пиридиномъ, большая же часть перешла при 128°—129°. Въ колбѣ осталось небольшое количество густой смолы.

α-Пиридилгидразинъ



Фракція 128° — 129° медленно застываетъ въ лучистую массу кристалловъ, хорошо растворимыхъ во всѣхъ обычныхъ органическихъ растворителяхъ, кромѣ петролейнаго эфира. При перекристаллизовкѣ изъ теплаго петролейнаго эфира, или изъ бензола осажденіемъ петролейнымъ эфиромъ пиридилгидразинъ выкристаллизовывается въ видѣ безцвѣтныхъ иголъ, плавящихся при 46°—48°. На воздухѣ кристаллы легко окисляются, причемъ они сначала краснѣютъ, а затѣмъ расплываются въ густую смолу. Водные растворы α-пиридилгидразина возстановляютъ феллингову жидкость и амміачные растворы окиси серебра.

Навѣска 0,2314 гр. Получено 0,4662 гр. CO_2 и 0,1360 гр. H_2O.
„ 0,0888 гр. „ 31,2 куб. сант. N при 23° и 753 мм.

$C_5H_7N_3$. Вычислено: %C — 55,05; %H — 6,42; %N — 38,53.
Найдено: „ — 54,94; „ — 6,53; „ — 38,67.

Если къ раствору гидразина въ уксусной кислотѣ прибавить бензойнаго алдегида, то происходитъ разогрѣваніе и черезъ нѣсколько времени образуются кристаллы гидразона бензалдегида. α-Пиридил-гидразонъ-бензалдегида очень мало растворимъ въ холодной водѣ и лишь немного лучше—въ горячей, изъ котораго выпадаютъ при охлажденіи въ видѣ нѣжныхъ иголочекъ. Въ видѣ иголъ, или призмъ выпадаетъ гидразонъ также при перекристаллизовкѣ изъ горячаго бензола или изъ горячаго спирта. Кристаллы гидразона на глазъ совершенно бѣлы, плавятся при 150°—151°.

Навѣска 0,1133 гр. Получено 21,2 куб. сант. N при 22°,7 и 748,3 мм.

$C_{12}H_{11}N_3$. Вычислено: %N — 21,32.
Найдено: „ — 21,41.

Изслѣдованіе продуктовъ реакціи нитрованія и свойствъ α-пиридилгидразина продолжается.

12 іюня 1915 г.

Изъ лабораторіи органической химіи Московскаго Городскаго Университета имени Шанявскаго.

Катализъ при синтезѣ гомологовъ пиридина по способу Ладенбурга [1]).

А. Е. Чичибабина и П. Ф. Рюмшина.

Синтезъ пиридиновыхъ основаній по Ладенбургу [2]) — нагрѣваніемъ іодалкилатовъ пиридина въ запаянныхъ трубкахъ,—представляющій почти единственную возможность перейти отъ пиридина къ его гомологамъ, практически настолько мало удобенъ, что лишь немногіе химики пользовались имъ при изслѣдованіи гомологовъ пиридина. Даже въ томъ случаѣ, который даетъ лучшіе результаты въ смыслѣ выходовъ, и въ которомъ при томъ же каждую трубку можно зарядить сравнительно большими количествами реагирующей смѣси, въ случаѣ изслѣдованной однимъ изъ насъ реакціи галоидныхъ соединеній бензила съ пиридиномъ [3]), — работа все же является довольно мѣшкотной, если надо получить болѣе или менѣе значительныя количества бензилпиридиновъ.

Въ виду этого однимъ изъ насъ уже давно была сдѣлана попытка провести реакцію хлористаго бензила съ пиридиномъ въ открытомъ сосудѣ при обыкновенномъ давленіи [4]), приведшая къ полученію бензилпиридиновъ въ этихъ условіяхъ, хотя и въ ничтожномъ количествѣ.

Эта попытка была нами теперь повторена въ той надеждѣ, что выходы основаній удастся повысить, поднявши температуру реагирующей смѣси. Съ этой цѣлью пары хлористаго бензила и пиридина медленно пропускались черезъ длинную стеклянную трубку, нагрѣтую до 300°. Однако же, при этомъ совершенно не удалось обнаружить образованія бензилпиридиновъ, тогда какъ въ запаянныхъ трубкахъ реакція хорошо идетъ уже при 270° и

---

[1]) Доложено въ засѣданіи Отдѣленія Химіи Моск. Общества Любителей Естеств. антр. и этногр. 21 января 1915 г.

[2]) Ber., **6**, 1410 (*1883*); Lieb. Ann., **247**, 1 (*1888*).

[3]) Чичибабинъ. Ж. Р. Х. О., **33**, 249 (*1901*).

[4]) L. c., стр. 253.

даже при 250°. Такимъ образомъ, несомнѣнно, что на теченіе реакціи оказываетъ вліяніе не только температура, но и давленіе.

Тогда нами былъ поставленъ рядъ опытовъ, имѣвшихъ цѣлью найти вещества, способныя оказывать каталитическое вліяніе на теченіе реакціи при обыкновенномъ давленіи, чтобы этимъ путемъ получить все же возможность вести реакцію въ большихъ количествахъ, не прибѣгая къ запаяннымъ трубкамъ. Были испытаны нѣкоторые окислы, галоидныя соединенія металловъ, и также и самые металлы. Наиболѣе вѣроятнымъ казалось намъ найти катализаторы для этой реакціи среди галоидныхъ соединеній, способныхъ давать непрочныя соединенія съ пиридиномъ.

Опыты производились съ хлористымъ бензиломъ. Смѣсь хлористаго бензила и пиридина помѣщалась въ круглодонную колбу съ обратнымъ холодильникомъ. Послѣ того, какъ происходила реакція съ образованіемъ хлоробензилата пиридина, продуктъ нагрѣвался на масляной или металлической банѣ, при чемъ температура бани очень медленно (въ теченіе 1 — 2-хъ часовъ) повышалась отъ 100° до 260° — 280°. При этой температурѣ смѣсь нагрѣвалась еще 3 — 5 часовъ. Затѣмъ она охлаждалась и обыкновенно обрабатывалась водой, щелочью и эфиромъ; эфирная вытяжка отдѣлялась, сушилась поташомъ, и послѣ отгонки эфира остатокъ перегонялся. Въ неудачныхъ опытахъ совершенно не получалось фракцій, отвѣчающихъ по темп. кипѣнія бензилпиридинамъ. Въ тѣхъ же случаяхъ, когда предварительный опытъ указывалъ на образованіе бензилпиридиновъ, эфирная вытяжка обработывалась слабой соляной кислотой для отдѣленія основаній отъ нейтральныхъ продуктовъ; солянокислый растворъ разлагался ѣдкой щелочью, насыщался поташемъ, и основанія извлекались эфиромъ. Послѣ сушки и отгонки эфира остатокъ подвергался дробной перегонкѣ.

Въ описанныхъ условіяхъ не привели къ полученію бензилпиридиновъ опыты съ титановымъ ангидридомъ, окисью желѣза, хлористымъ литіемъ и хлористымъ аммоніемъ. Главнымъ продуктомъ во всѣхъ перечисленныхъ случаяхъ, кромѣ реакціи въ присутствіи хлористаго литія, оказывались темныя или красныя аморфныя вещества, не растворимыя въ щелочахъ и кислотахъ, а также въ эфирѣ и бензолѣ.

Впервые стали получаться положительные результаты, когда къ смѣси хлористаго бензила и пиридина было прибавлено немного металлическаго алюминія. Изъ пяти опытовъ съ алюминіемъ лучшіе результаты получились въ слѣдующихъ условіяхъ:

Опытъ съ металлическимъ алюминіемъ. Въ реакцію взято 10 гр. пиридина, 15 гр. хлористаго бензила и 0,1 гр. порошка алюминія. Смѣсь нагрѣвалась при 265° — 275° въ теченіе 5 часовъ. Послѣ вышеописанной обработки, выдѣленія основныхъ продуктовъ и ихъ фракціонировки получились слѣдующія фракціи.

до 120°	0,75 гр.
120° — 260°	0,8 „
260° — 300°	3,2 „
320° — 325°	1,45 „

Фракція 260° — 300° состоитъ изъ бензилпиридиновъ. Кромѣ основныхъ продуктовъ получилось много аморфныхъ веществъ. Нейтральный продуктъ содержалъ немного толуола. При увеличеніи количества алюминія до 1 гр. выходы бензилпиридиновъ уменьшались, и увеличивалось количество образовавшагося толуола. Во всѣхъ опытахъ получалось много аморфныхъ продуктовъ.

При вышеописанной реакціи намъ казалось весьма вѣроятнымъ образованіе въ качествѣ промежуточныхъ продуктовъ металлорганическихъ соединеній алюминія. Въ такомъ случаѣ протекающая при этомъ реакція была бы аналогична реакціи Оддо [1]), синтезировавшаго фенилхинолинъ при дѣйствіи магній-бромфенила на хинолинъ. Опытъ, произведенный нами съ порошкомъ магнія, дѣйствительно, показалъ, что между дѣйствіемъ алюминія и дѣйствіемъ магнія наблюдается сходство. Впрочемъ, механизмъ реакціи Оддо является совершенно невыясненнымъ, вслѣдствіе чего пока трудно высказать опредѣленное заключеніе и о ходѣ реакціи въ нашихъ условіяхъ.

Опытъ съ магніемъ. Въ реакцію взято 10 гр. пиридина, 15 гр. хлористаго бензила и 0,5 гр. порошка магнія. Смѣсь нагрѣвалась 5 часовъ при 260°. Получились слѣдующія фракціи основныхъ продуктовъ:

100° — 140°	2,1 гр.
140° — 260°	0,5 „
260° — 300°	4,8 „

И здѣсь образовалось много темнокрасной смолы, нерастворимой въ эфирѣ.

---

[1]) Gazz. chim. ital., **37**, I, 514 *(1907)*.

Опыты съ порошкомъ мѣди и съ полухлористой мѣдью.

Лучшіе результаты въ смыслѣ выходовъ бензилпиридиновъ дали опыты съ металлической мѣдью и съ полухлористой мѣдью. Всего было произведено 10 опытовъ съ мѣдной бронзой и 8 опытовъ съ полухлористой мѣдью. Лучшіе результаты съ мѣдной бронзой были получены въ слѣдующихъ условіяхъ.

Опытъ съ мѣдной бронзой. Къ 72 гр. высушеннаго надъ окисью барія пиридина и 98 гр. сухого хлористаго бензила прибавленъ 1 гр. мѣднаго порошка. Послѣ образованія хлоробензилата пиридина нагрѣваніе велось 7 часовъ при 250° и еще 1 часъ при 280°. Нагрѣваніе было прекращено, когда смѣсь сильно загустѣла, и въ обратномъ холодильникѣ стало сгущаться мало жидкости. Тогда масса была разложена щелочью и экстрагировалась нѣсколько разъ эфиромъ. Кромѣ воднаго и эфирнаго слоевъ, получилось довольно много смолы, нерастворимой въ эфирѣ. Изъ эфирнаго слоя основанія извлекались соляной кислотой; солянокислый растворъ разлагался ѣдкой щелочью, насыщался поташемъ и обработывался эфиромъ. Эфирный растворъ основаній сушился поташемъ и затѣмъ окисью барія, эфиръ отгонялся, и остатокъ перегонялся. Получилось лишь весьма немного низкокипящихъ фракцій, содержавшихъ, судя по запаху, непрореагировавшій пиридинъ. Кромѣ того, получилось 65 гр. фракціи, кипѣвшей между 260° — 300°, и 21 гр., — кипѣвшей между 300° — 350°. Какъ показало превращеніе въ пикриновыя соли [1]), фракція 260° — 300° состояла, главнымъ образомъ, изъ смѣси α- и γ-бензилпиридиновъ. Выше кипящая фракція, вѣроятно, содержитъ дибензилпиридины.

Рядъ другихъ опытовъ показалъ, что болѣе или менѣе значительное увеличеніе количества мѣди ведетъ къ пониженію выходовъ бензилпиридиновъ. Вѣроятно, въ качествѣ катализатора дѣйствуетъ не металлическая мѣдь, а полухлористая мѣдь, образующаяся при дѣйствіи мѣди на хлористый бензилъ. Опыты реакціи въ присутствіи полухлористой мѣди подтверждаютъ, что полухлористая мѣдь можетъ быть катализаторомъ этой реакціи. Однако, опыты съ полухлористой мѣдью менѣе постоянны въ отношеніи результатовъ, что, вѣроятно, объясняется присущими каталитическимъ реакціямъ вліяніями уже небольшихъ измѣненій

---

[1]) L. c., стр. 254.

въ качествѣ примѣняемыхъ катализаторовъ. Въ нѣкоторыхъ опытахъ, однако же, получились результаты, близкіе къ результатамъ опытовъ съ металлической мѣдью.

Опытъ съ полухлористой мѣдью. Въ реакцію взято 10 гр. пиридина, 15 гр. хлористаго бензила и 1 гр. CuCl. Нагрѣваніе велось 5 часовъ при 270°. Фракціи 250° — 300° получилось 9 гр.

Дѣйствіе іодистаго этила на пиридинъ въ присутствіи мѣди.

Недавно въ лабораторіи органич. химіи Моск. Техн. Училища былъ произведенъ при участіи студ. Училища, г. Казанцева также опытъ полученія этилпиридиновъ въ присутствіи катализатора-мѣди.

Къ 30 гр. пиридина были постепенно, небольшими порціями прибавлены 60 гр. іодистаго этила. По окончаніи реакціи присоединенія къ продукту прибавлено 0,5 гр. мѣдной бронзы. Постепенно, въ теченію 4-хъ часовъ, температура бани подымалась до 290°, при чемъ кристаллическая масса расплавилась и превратилась въ темнокрасную жидкость. Затѣмъ смѣсь держалась еще $1^1/_2$ часа при температурѣ 290° — 300°. По охлажденіи къ продукту прибавлено немного крѣпкой соляной кислоты, и нейтральные продукты отгонялись съ парами воды. Остатокъ разложенъ ѣдкимъ кали и насыщенъ поташемъ. Всплывшее масло обрабатывалось эфиромъ, а отдѣленный водный слой былъ еще два раза извлеченъ эфиромъ. Эфирный растворъ сушился поташемъ; эфиръ отгонялся, и остатокъ фракціонировался съ небольшимъ дефлегматоромъ. Послѣ двукратной фракціонировки получилось, кромѣ ниже кипящихъ продуктовъ, состоявшихъ, главнымъ образомъ, изъ пиридина, еще слѣдующія фракціи:

150° — 155° — 8,5 гр.
155° — 187° — 6,1 „
187° — 200° — 4 „

Судя по температурѣ кипѣнія, запаху и другимъ свойствамъ, первыя двѣ фракціи состоятъ изъ смѣси этилпиридиновъ, а третья фракція, вѣроятно, содержитъ діэтилпиридины.

Результатъ этого опыта съ несомнѣнностью доказываетъ пригодность мѣди въ качествѣ катализатора для реакціи съ галоидными соединеніями жирныхъ радикаловъ.

Въ изслѣдованныхъ двухъ случаяхъ выходы гомологовъ пиридина съ катализаторомъ-мѣдью не уступаютъ выходамъ тѣхъ же основаній при работѣ въ запаянныхъ трубкахъ, такъ что, несомнѣнно, примѣненіе мѣди, или полухлористой мѣди къ качествѣ катализаторовъ при реакціи Ладенбурга можетъ имѣть и практическое значеніе. Быть можетъ, нелишнимъ окажется и примѣненіе другихъ металловъ.

Изученіе открытыхъ нами каталитическихъ реакцій будетъ продолжено, какъ съ цѣлью выясненія вопроса о роли катализаторовъ при этой реакціи, такъ и съ чисто препаративными цѣлями и съ цѣлью изученія продуктовъ реакціи.

5 іюня 1915 г.

Изъ лабораторіи органической химіи Московскаго Городскаго Университета имени Шанявскаго.

О конденсаціи производныхъ ди-α-нафтилметана съ феноломъ и анилиномъ.

О. Ю. Магидсона.

Большая подвижность гидроксила въ ди-α-нафтилкарбинолѣ побудила Шмидлина и Массини [1]) изслѣдовать конденсаціонную способность карбинола съ фенолами и ароматическими аминами. Однако, при дѣйствіи динафтилкарбинола на фенолъ въ растворѣ ледяной уксусной кислоты они получили соединеніе, которое назвали фениловымъ эфиромъ динафтилкарбинола, а при дѣйствіи на анилинъ—соединеніе, которому приписали формулу $C_{27}H_{21}NO$. Еще болѣе странные результаты получились съ α-нафтоломъ.

Изслѣдуя дѣйствіе ди-α-нафтилбромметана на фенолъ, мы получили вещество, которое по всѣмъ своимъ свойствамъ оказалось идентичнымъ съ фениловымъ эфиромъ Шмидлина и Массини, но уже одно то, что это соединеніе съ конц. сѣрной кислотой давало очень медленно вишневую окраску, а не сине-зеленую моментальную, характерную для динафтилкарбинола и его эфировъ [2]),

---

[1]) Schmidlin und Massini. Ber., **42**, 2378, 2390 *(1909)*.

[2]) Ibid., 2382, а также Чичибабинъ и Магидсонъ. Ж. Р. Х. О., **46**, 1393 *(1914)*.

указало намъ на то, что мы имѣемъ предъ собою н е фениловый эфиръ.

Точно также бромистый водородъ въ растворѣ ледяной уксусной кислоты ни на холоду, ни при нагрѣваніи въ запаянной трубкѣ не вызвалъ никакого измѣненія этого эфира. И дѣйствительно, оказалось, что въ данномъ случаѣ мы имѣемъ дѣло съ оксифенилдинафтилметаномъ. Онъ легко даетъ съ алкогольной щелочью соотвѣтствующій фенолятъ, который мы безъ труда перевели въ метоксисоединеніе.

Въ случаѣ конденсаціи съ анилиномъ Шмидлинъ и Массини утверждаютъ, что полученный ими продуктъ реакціи „во всякомъ случаѣ не является аминофенилдинафтилметаномъ [1]“, но что анализы даютъ составъ $C_{27}H_{21}NO$. Такое заключеніе должно быть основывается только на томъ, что сумма опредѣленнаго по анализамъ углерода, водорода и азота на нѣсколько процентовъ не достигала 100. По нашимъ опытамъ оказалось, что получаемое въ условіяхъ Ш. и М. вещество содержитъ еще хлористый водородъ и является солью аминофенилдинафтилметана. По этому то Ш. и М., хотя и „многократно перекристаллизовывали для полученія хорошей т. пл.“, не могли имѣть чистаго вещества, такъ какъ хлористоводородная соль при перекристаллизаціи изъ укс. кислоты только отчасти отщепляетъ HCl. На это указываетъ и внѣшній видъ кристалловъ — иголки, — весьма характерный для солей, а также не рѣзкая т. пл. Мы получили чистое основаніе, выдѣляя его изъ алкогольнаго раствора солянокислой соли амміакомъ и всего дважды перекристаллизовывая изъ бензола Сумма C,H и N въ предѣлахъ ошибокъ анализовъ достигала 100%. Далѣе были получены и проанализированы сѣрнокислая и хлористоводородная соли; сѣрнокислая соль была продиазотирована, выдѣленъ дававшій краски диазоній, а онъ кипяченіемъ съ разбавленной уксусной кислотой и сѣрной далъ довольно чистый оксифенилдинафтилметанъ.

Этотъ переходъ дѣлаетъ наиболѣе вѣроятнымъ предположеніе, что конденсація идетъ именно въ пара-положеніи, аналогично конденсаціи производныхъ дифенилметана. Мы, поэтому, описываемъ и окси- и аминофенилдинафтилметанъ, какъ пара-соединенія.

Динафтилбромметанъ еще легче, чѣмъ карбинолъ, дѣйствуетъ

[1]) L. c., стр. 2391.

на анилинъ, какъ и въ случаѣ фенола. Однако, оба продукта конденсацiи лучше получаются непосредственно изъ динафтилкарбинола, тѣмъ болѣе что очень большая подвижность гидроксила въ немъ позволила намъ значительно упростить способы полученiя.

Экспериментальная часть.

П-оксифенилди-α-нафтилметанъ.

a) Дѣйствiе динафтилбромметана на фенолъ. Взято было 30 гр. фенола, расплавлено въ небольшой колбочкѣ и постепенно присыпано 9 гр. динафтилбромметана. При легкомъ нагрѣванiи происходитъ бурное выдѣленiе бромистаго водорода. Нагрѣванiе продолжаютъ до прекращенiя выдѣленiя бромистаго водорода, подъ конецъ доводя температуру до кипѣнiя фенола. Затѣмъ въ вакуумѣ фенолъ былъ отогнанъ, кристаллическiй остатокъ обработанъ слабой щелочью, отсосанъ, промытъ тщательно водою и оставленъ сушиться въ вакуумѣ надъ H_2SO_4. Послѣ перекристаллизацiи сначала изъ бензола (бензольный растворъ значительно сгущался), а потомъ изъ спирта получались бѣлые блестящiе мелкiе кристаллы съ температурой плавленiя 213°—215°. Выходъ 6,4 гр. Шмидлинъ и Массини для своего фениловаго эфира даютъ т. пл. 212°—214°.

Анализъ сожиганiемъ съ окисью мѣди:

I. Навѣска 0,1062 гр, 0,3496 гр. CO_2 и 0,0537 гр. H_2O.
II, „ 0,1010 гр., 0,3321 гр. CO_2 и 0,0508 гр. H_2O.

$C_{27}H_{20}O$.	Вычислено:	%C — 90.00;	%H — 5,55.
	Найдено: I	„ — 89,78;	„ — 5,66.
	II	„ — 89,68;	„ — 5,63.

Въ концентрир. сѣрной кислотѣ оксифенилдинафтилметанъ въ началѣ не растворяется, но черезъ нѣкоторое время начи-

наетъ появляться вишневая окраска при постепенномъ раствореніи вещества. Гораздо быстрѣе это происходитъ при подогрѣваніи. Въ ацетонѣ, хлороформѣ, горячемъ бензолѣ, кипящей лед. уксусной кислотѣ вещество хорошо растворимо; трудно въ холодномъ бензолѣ, холодной лед. уксусной кислотѣ, горячемъ спиртѣ и эфирѣ. Очень мало растворимо въ холодномъ спиртѣ. Нерастворимо въ лигроинѣ, петролейномъ эфирѣ и водѣ. Въ водной щелочи оно также не растворяется, но въ горячей спиртовой щелочи растворяется довольно хорошо, при чемъ при охлажденіи раствора выдѣляется уже соотвѣтствующій фенолятъ.

б) Дѣйствіе динафтилкарбинола на фенолъ. 4 гр. карбинола и 5 гр. фенола обливались въ колбочкѣ 25 куб. сант. лед. уксусной кислоты, сюда же прибавлялся 1 куб. сант. ледяной кислоты, насыщенной хлористымъ водородомъ. Черезъ часъ кипяченія на сѣткѣ смѣси проба, взятая изъ колбы, уже почти не даетъ характерной для динафтил-карбинола окраски съ H_2SO_4. По охлажденіи колбы почти все содержимое черезъ нѣсколько часовъ закристаллизовывалось. Кристаллы отсасывались, промывались, сначала, небольшимъ количествомъ уксусной кислоты, затѣмъ слабой водной щелочью и, наконецъ, сушились въ вакуумѣ надъ H_2SO_4. Выходъ 3,5 гр. Перекристаллизованные изъ кипящаго спирта дали нужную т. пл.

Небольшое количество оксифенилдинафтилметана нагрѣвалось въ запаянной трубкѣ въ растворѣ лед. уксусной кислоты, содержавшей бромистый водородъ, сначала на водяной банѣ,— измѣненій при этомъ не было замѣтно, — а затѣмъ въ печи при 150° въ теченіе $2^1/_2$ час. Окрасившійся въ красноватый цвѣтъ растворъ вылитъ былъ въ воду, выдѣлившіеся хлопья отсосаны, высушены въ вакуумѣ надъ натронной известью, затѣмъ выкристаллизованы изъ бензола. Т. пл. 213°—215°, что даетъ неизмѣненное вещество.

Фениловый эфиръ динафтилкарбинола въ гораздо болѣе мягкихъ условіяхъ, подобно другимъ его эфирамъ, долженъ былъ бы дать уже динафтилбромметанъ.

Фенолятъ калія. Взято было 6 гр. оксифенилдинафтилметана, растворено въ горячемъ алкогольномъ ѣдкомъ кали, приготовленномъ изъ 5 гр. КОН.

По охлажденіи все застыло въ кристаллическую массу. Кристаллы отсасывались, промывались небольшимъ количествомъ спирта и сушились въ вакуумѣ надъ H_2SO_4. Выходъ 6,3 гр.

При опредѣленіи темпер. пл. около 235° начинаетъ темнѣть и спекаться, затѣмъ плавится съ обугливаніемъ 245° — 255°. Кристаллы фенолята имѣютъ видъ очень мелкихъ шелковистыхъ листочковъ, нерастворимыхъ въ водѣ. При перекристаллизаціи изъ спирта фенолятъ частью распадается.

Анализъ:

Навѣска 0,2899 гр.: 0,0655 гр. K_2SO_4.

$C_{27}H_{19}OK$. Вычислено: %K — 9,83.
Найдено: „ — 9,91.

П-Анизилди-α-нафтилметанъ.

$$\begin{matrix} \alpha\text{-}C_{10}H_7 \\ \alpha\text{-}C_{10}H_7 \end{matrix} > C < \begin{matrix} C_6H_4 \cdot OCH_3 \\ H \end{matrix}$$

5,8 гр. фенолята калія растворялись въ кипящемъ алкоголѣ, содержавшемъ 2 гр. ѣдкаго кали. Къ кипящему раствору постепенно прибавлялось 6 гр. диметилсульфата. Тотчасъ же начинаетъ выпадать бѣлый осадокъ, заполняющій почти всю колбу. Смѣсь нагрѣвалась на водяной банѣ въ теченіе $^1/_2$ часа, затѣмъ прибавлялось снова 5 гр. ѣдкаго кали, раствореннаго въ минимальномъ количествѣ воды, и снова кипятилось полчаса. По охлажденіи осадокъ отсасывался, промывался нѣсколько разъ горячей водой и сушился въ вакуумѣ надъ H_2SO_4.

Выходъ $4^1/_2$ гр. Для перекристаллизаціи вещество растворялось въ горячемъ уксусномъ эфирѣ, муть отфильтровывалась, фильтратъ сгущался вдвое и оставлялся стоять до слѣдующаго дня. Выпадаетъ очень мелкій кристаллическій порошокъ, заполняющій почти весь объемъ раствора. Порошокъ отсасывался, промывался сѣрнымъ эфиромъ и сушился въ вакуумѣ. Температура пл. 187°—190°.

Анализъ:

Навѣска 0,1025 гр.; CO_2 — 0,3369 гр., H_2O — 0,0548 гр.

$C_{28}H_{22}O$. Вычислено: %C — 89,76; %H — 5,88.
Найдено: „ — 89,64; „ — 5,98.

Анизилдинафтилметанъ нерастворимъ въ петролейномъ эфирѣ, лигроинѣ; очень мало растворимъ въ алкоголѣ; довольно хорошо въ эфирѣ и очень хорошо въ бензолѣ, уксусномъ эфирѣ, хлороформѣ и ацетонѣ.

Π-Амино-фенилди-α-нафтилметанъ.

$$\begin{array}{l} \alpha\text{-}C_{10}H_7 \\ \alpha\text{-}C_{10}H_7 \end{array} > C < \begin{array}{l} C_6H_4 \cdot NH_2 \\ H \end{array}$$

а) Конденсація динафтилкарбинола съ анилиномъ. Мы нѣсколько упростили способъ Шмидлина и Массини. 18 гр. динафтилкарбинола и 20 гр. соляно-кислаго анилина кипятились въ 100 куб. сант. лед. уксусной кислоты въ теченіе 2—$2^1/_2$ часовъ. При охлажденіи все закристаллизовывалось. Кристаллы отсасывались, промывались небольшимъ количествомъ укс. кислоты, затѣмъ нѣсколько разъ водою и, наконецъ, спиртомъ. Весь кристаллическій продуктъ растворялся въ кипящемъ спиртѣ и въ растворѣ пропускался нѣсколько минутъ токъ амміака. Выдѣляется при этомъ бѣлый осадокъ основанія. По охлажденіи основаніе отсасывалось, промывалось спиртомъ, водою, снова спиртомъ и сушилось въ воздушномъ шкафу при 125°. Вѣсъ продукта 17 гр. Для полученія совершенно чистаго основанія оно дважды перекристаллизовывалось изъ сухого бензола. Очень мелкій кристаллическій бѣлый порошокъ, который, будучи высушенъ въ воздушномъ шкафу при 105° въ теченіе нѣсколькихъ часовъ, рѣзко плавился при 225°—226°. (Шмидлинъ и Массини описываютъ свой конденсатъ въ видѣ иголокъ, плавившихся 227°—232°)

Анализъ:

I. Навѣска 0,1272 гр.; 0,4199 гр. CO_2, 0,0685 гр. H_2O.
II. „ 0,1180 гр.; 0,3889 гр. CO_2, 0,0619 гр. H_2O.
I. „ 0,1325 гр.; 4,7 куб. сант. N (18°, 750 мм.).
II. „ 0,1518 гр.; 5,3 куб. сант. N (18°, 750 мм.).

$C_{27}H_{21}N$.	Вычислено:		%C — 90,25;	%H — 5,85;	%N — 3,90.
	Найдено:	I	„ — 90,03;	„ — 6,03;	„ — 4,02.
		II	„ — 89,99;	„ — 5,87;	„ — 3,96.

Какъ видно изъ анализовъ, вещество кислорода не содержитъ.

б) Дѣйствіе динафтилбромметана на анилинъ. Къ 9 гр. анилина прибавлено было 7 гр. динафтилбромметана; смѣсь нагрѣвалась на сѣткѣ $1^1/_2$ часа. По охлажденіи выдѣлившаяся кристаллическая масса обрабатывалась разбавленной соляной кислотой, отсасывалась, промывалась водою, высушивалась въ сушильномъ шкафу при 105° и выкристаллизовывалась изъ спирта. Собранные кристаллы снова растворялись въ спиртѣ, и изъ раствора амміакомъ выдѣлялось основаніе. Вѣсъ высушеннаго

продукта 3,8 гр. Однократная перекристаллизація изъ бензола дала т. пл. 222°—224°.

Аминофенилдинафтилметанъ не растворимъ въ петролейномъ эфирѣ, лигроинѣ; почти нерастворимъ въ алкоголѣ; очень мало— въ эфирѣ. Лучше—въ холодномъ бензолѣ и хорошо въ горячемъ бензолѣ, ацетонѣ, хлороформѣ. Въ водныхъ неорганическихъ кислотахъ не растворяется, но если основаніе растворить въ горячей ледяной уксусной кислотѣ и къ раствору прибавить немного крѣпкой сѣрной или соляной кислоты, то выдѣляются при охлажденіи соли амина.

Сѣрнокислая соль. 3 гр. аминофенилдинафтилметана растворялись въ маломъ количествѣ кипящей лед. уксусной кислоты и къ раствору прибавлялось 2 гр. конц. сѣрной кислоты. Черезъ короткое время вся колбочка начинаетъ заполняться мелкими иголочками. Кристаллы отсасывались, перекристаллизовывались изъ лед. уксусной к., къ которой было прибавлено немного конц. сѣрной кислоты, сушились въ вакуумѣ надъ натронной известью. Однако, такимъ путемъ всю увеличенную кристаллами уксусную кислоту удалить не удавалось. Для полнаго удаленія пришлось сушить въ воздушномъ шкафу при 125° въ теченіе 4—6 час. Соль отличается очень большою гигроскопичностью; на свѣту бѣлые и игольчатые кристаллы довольно быстро розовѣютъ. При нагрѣваніи соль, сильно разлагаясь, плавится около 325°.

Анализъ:

Навѣска 0,3135 гр.: 0,1625 гр. $BaSO_4$.

$C_{27}H_{21}N \cdot H_2SO_4$.	Вычислено:	$\% SO_4$	— 21,00.
	Найдено:	„	— 21,33.

Соль нерастворима въ водѣ, въ обычныхъ углеводородахъ, эфирѣ. Растворяется съ трудомъ въ спирту, лед. уксусной кислотѣ, при этомъ частью разлагаясь.

Хлористоводородная соль. Получается вполнѣ аналогично сѣрнокислой соли, но вмѣсто сѣрной кислоты прибавляется 2—3 куб. сант. уксусной кислоты, насыщенной хлористымъ водородомъ. Кристаллизуется въ видѣ мелкихъ иголочекъ, съ большимъ трудомъ отдающихъ увлекаемую ими уксусную кислоту; опытъ опредѣленія количества уксусной кислоты, однако, не далъ кристаллизаціоннаго соединенія. Соль также гигроскопична, какъ и сѣрнокислая, но на свѣту еще легче измѣняется. Плавится нерѣзко при 210°—214°.

Анализъ:

Навѣска 0,2600 гр.: 0,0904 гр. AgCl.

$C_{27}H_{21}N$. HCl. Вычислено: %Cl — 8,98.
Найдено: „ — 8,60.

Эта соль отличается уже нѣсколько большей растворимостью въ уксусной кислотѣ и спиртѣ, чѣмъ сѣрнокислая, но въ водѣ также нерастворима. При перекристаллизаціи изъ уксусной кислоты или спирта соль теряетъ часть своего хлороводорода.

Диазотированіе сѣрнокислой соли амина производилось слѣдующимъ образомъ: 8,6 гр. соли во взвѣшенномъ состояніи въ 100 гр. лед. уксусной кислоты при обыкновенной комнатной температурѣ усиленно перемѣшивалось при помощи турбинки съ постепенно прибавляемыми 2,2 гр. амилнитрита. Перемѣшиваніе продолжается 5—6 час. При этомъ почти все переходитъ въ растворъ желтаго цвѣта. Нерастворившаяся муть отфильтровывалась, а къ фильтрату прибавлялся постепенно сухой эфиръ до почти полнаго осажденія диазонія. Выпавшій желтоватый мелко кристаллическій порошокъ быстро отсасывался, промывался сухимъ эфиромъ и помѣщался на нѣсколько минутъ въ вакуумъ для удаленія эфира. Вѣсъ діазонія 7 гр. На воздухѣ диазоній легко измѣняется, окрашиваясь въ вишневый цвѣтъ. При нагрѣваніи выше 100° начинаетъ довольно спокойно разлагаться. Съ бета-нафтоломъ легко даетъ краску цвѣта сурика.

Замѣна диазогруппы на гидроксилъ. Взято было 3,6 гр. сѣрнокислаго диазонія, растворено въ 80 куб. сант. лед. уксусной кислоты, при очень слабомъ нагрѣваніи прибавлено до появленія мути къ раствору воды и прилито 18 куб. сант. крѣпкой сѣрной кислоты. При нагрѣваніи до кипѣнія происходитъ обильное выдѣленіе азота,—и тотчасъ же начинаетъ выпадать въ хорошемъ кристаллическомъ видѣ оксисоединеніе. Кипяченіе продолжается минутъ 5. По охлажденіи выпавшіе кристаллы отсасывались, промывались водою и перекристаллизовывались изъ спирта. Вѣсъ 1,8 гр. Темп. пл. 213°—215°. Смѣшанная проба съ оксифенилдинафтилметаномъ дала ту же температуру пл.

Итакъ, какъ въ случаѣ фенола, такъ и въ случаѣ анилина при конденсаціи съ ди-α-нафтилкарбиноломъ несомнѣнно образуются соединенія ряда фенилдинафтилметана. Работы Шмидлина и Массини въ этомъ направленіи совершенно невѣрны.

Дальнѣйшее изученіе конденсаціонной способности производ-

ныхъ ди-α-нафтилметана продолжается. Въ заключеніе считаю пріятнымъ долгомъ выразить глубокую благодарность своему дорогому учителю профессору Алексѣю Евгеньевичу Чичибабину за внимательное, отзывчивое отношеніе и за весьма цѣнныя руководящія указанія при выполненіи этой работы.

Отвѣтъ на критику Н. А. Колосовскаго.

Л. Г. Гурвича.

Критическія замѣчанія Н. А. Колосовскаго на мою работу „о физико-химической силѣ притяженія“ сводятся къ двумъ основнымъ упрекамъ: 1) неясность понятія физико-химической силы; 2) шаткость основы, на которой построена гипотеза о существованіи такой силы. Начну со второго упрека, какъ особенно важнаго.

Изслѣдованіе адсорбціи бензойной и валеріановой кислотъ такъ называемымъ флоридиномъ привело меня къ заключенію, что формула Фрейндлиха $y = Ax^n$ является здѣсь непримѣнимой и должна быть замѣнена болѣе сложной, вида $y = K + Ax^n$. Присутствіе въ этой послѣдней формулѣ аддитивнаго члена K заставило меня предположить, что здѣсь дѣйствуетъ особая сила притяженія между кислотой съ одной стороны, и флоридиномъ или растворителемъ съ другой, сила, по своему характеру стоящая между чисто физической силой всеобщаго притяженія и чисто химической силой сродства. Н. А. Колосовскій утверждаетъ, что мои числа могутъ быть подведены подъ формулу Фрейндлиха съ такой-же степенью точности, какъ и подъ мою. Съ этимъ-то я никакъ не могу согласиться. При опредѣленіи адсорбціи, гдѣ искомыя величины получаются отъ вычитанія двухъ довольно близкихъ между собою чиселъ, степень точности результатовъ быстро уменьшается по мѣрѣ перехода отъ высокихъ концентрацій къ низкимъ (на это, впрочемъ, указываетъ и самъ Н. А. Колосовскій въ примѣчаніи на стр. 721). Поэтому, при выводѣ графическихъ кривыхъ или аналитическихъ формулъ изъ чиселъ, полученныхъ непосредственнымъ опытомъ, нельзя считать равноцѣнными числа, относящіяся къ высокимъ концентраціямъ и къ низкимъ, а непремѣнно нужно придерживаться ближе первыхъ чиселъ. Именно такъ я и поступалъ, выводя аналитическія формулы для своихъ наблюденій. Какъ указано черточками въ моихъ таблицахъ, я каждый разъ пользовался для вывода формулы числами, полученными для двухъ

наиболѣе концентрированныхъ растворовъ, эти стандартные опыты были въ каждомъ случаѣ повторены по три раза, причемъ, для уменьшенія ошибокъ при титрованіи, брались возможно большія количества растворовъ, максимальныя отступленія полученныхъ въ каждомъ случаѣ чиселъ другъ отъ друга не превышали 2%, а отступленія крайнихъ величинъ отъ средней — $1,2\%$ (конечно, считая не въ абсолютныхъ $\%$, а отъ найденныхъ величинъ). Исходя изъ этихъ, наиболѣе точныхъ чиселъ, я выводилъ численныя значенія и для формулы Фрейндлиха, и для своей, и тотъ фактъ, что только во второмъ случаѣ найденныя величины отступаютъ отъ вычисленныхъ, и незначительно, и безъ всякой системы, тогда какъ отступленія отъ формулы Фрейндлиха чрезвычайно сильно и всегда въ одну сторону возрастаютъ при переходѣ отъ высшихъ концентрацій къ низшимъ, заставилъ меня остановиться на формулѣ съ аддитивнымъ членомъ.

Просматривая внимательно таблицы Н. А. Колосовскаго, мы видимъ иное. Максимальныя или, во всякомъ случаѣ, сравнительно очень большія отступленія найденныхъ величинъ отъ вычисленныхъ падаютъ здѣсь на растворы наибольшихъ концентрацій, т. е. какъ разъ на тѣ, для которыхъ отступленія должны быть наименьшими; особенно рѣзко это выступаетъ въ случаѣ адсорбціи валеріановой кислоты, гдѣ отступленія при пользованіи формулой Фрейдлиха по Колосовскому достигаютъ для трехъ высшихъ концентрацій $4,6$—$8,6\%$, т. е. въ 4—7 разъ превышаютъ указанную выше погрѣшность моихъ опытовъ.

Обращаетъ на себя вниманіе также и то обстоятельство, что во всѣхъ трехъ случаяхъ (адсорбція бензойной кислоты изъ бензина и бензола, и валеріановой кислоты изъ бензина) Н. А. Колосовскому пришлось подгонять найденныя мною числа къ формулѣ Фрейндлиха однимъ и тѣмъ-же порядкомъ: сравнительно сильно уменьшая числа для наиболѣе высокой (или нѣсколькихъ наиболѣе высокихъ) концентрацій и такъ-же сильно увеличивая числа, относящіяся къ болѣе слабымъ растворамъ, другими словами, во всѣхъ 3 случаяхъ Н. А. Колосовскому пришлось одинаково снижать кривыя, отвѣчающія непосредственно найденнымъ числамъ для того, чтобы получить кривыя вида $y = Ax^n$. Такая правильность въ распредѣленіи отступленій найденныхъ величинъ отъ вычисленныхъ (помимо даже указаннаго несоотвѣтствія между этими отступленіями и фактическими погрѣшностями опредѣленій) не можетъ не быть признана странной.

Въ виду сказаннаго мнѣ представляется произвольнымъ тотъ способъ, какимъ Н. А. Колосовскій подчиняетъ мои числа формулѣ Фрейндлиха. Я по прежнему считаю наиболѣе правильнымъ пользоваться для вывода формулы первыми, наиболѣе точными, числами каждаго ряда, а эти числа приводятъ къ формулѣ съ аддитивнымъ членомъ [1]).

Второй свой упрекъ мнѣ Н. А. Колосовскій формулируетъ слѣдующимъ образомъ: „Насколько намъ извѣстно, то, что обыкновенно называется физической силой притяженія, дѣйствуетъ между молекулами вещества, тогда какъ силы химическаго сродства порождаютъ взаимодѣйствія атомовъ. Между чѣмъ и чѣмъ дѣйствуетъ физико-химическая сила Л. Гурвича, остается совершенно невыясненнымъ". Прежде всего мнѣ представляется здѣсь нѣсколько излишне упрощеннымъ такое разграниченіе физической и химической силъ: въ какую область отнести въ такомъ случаѣ такъ называемыя молекулярныя соединенія? Каково-бы ни было строеніе послѣднихъ, первоначальнымъ дѣйствующимъ моментомъ при ихъ образованіи является вѣдь притяженіе между молекулами, а не атомами, и тѣмъ не менѣе врядъ-ли будетъ правильно говорить, что здѣсь дѣйствуетъ физическая сила притяженія. На вопросъ-же Н. А. Колосовскаго, между чѣмъ и чѣмъ дѣйствуетъ сила физико-химическаго притяженія, статья моя даетъ, какъ мнѣ кажется, вполнѣ опредѣленной отвѣтъ: между молекулами. Вполнѣ опредѣленно также я указываю, въ чемъ вижу отличіе этой силы отъ чисто физической съ одной стороны, чисто химической съ другой: отъ первой физико-химическая сила отличается главнымъ образомъ своей специфичностью, отъ второй — отсутствіемъ стехіометрическихъ отношеній. Въ своей 2-й статьѣ о физико-химической силѣ я останавливаюсь на всемъ этомъ подробнѣе и считаю, поэтому, лишнимъ утруждать вниманіе читателя повтореніемъ тамъ сказаннаго.

---

[1]) Къ такимъ же формуламъ (конечно съ нѣсколько иными численными значеніями) мы приходимъ также, пользуясь 1-ымъ и 3-имъ членомъ каждаго ряда.

ЖУРНАЛЪ

РУССКАГО

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАГО

ОБЩЕСТВА

при Императорскомъ Петроградскомъ Университетѣ.

Съ 1869 по 1900 годъ подъ редакціей Н. А. МЕНШУТКИНА.

Часть Химическая.

Томъ XLVII.

Выпускъ 5.

ПЕТРОГРАДЪ.
Типо-литографія М. П. Фроловой. Галерная, 6.
1915.

Дни засѣданій Химическаго Отдѣленія Русск. Физ.-Хим. Общ. въ 1915 году:

8 января	2 и 23 апрѣля	1 октября
5 февраля	7 мая	5 ноября
5 марта	10 сентября	3 декабря.

Библіотека Отдѣленія Химіи открыта:

по вторникамъ . . . 7—9 ч. вечера;
по четвергамъ . . . 7—9 ч. вечера;
по субботамъ . . . 12—2 ч. дня.

Статьи, присылаемыя для напечатанія въ журналѣ Общества

по постановленію Совѣта Отдѣленія Химіи Русскаго Физико-Химическаго Общества, должны отвѣчать слѣдующимъ требованіямъ:

„Рукописи должны доставляться въ совершенно готовомъ для печати видѣ, *четко* написанными *съ одной стороны листовъ*.

Нельзя присылать статьи и таблицы въ видѣ очень блѣдныхъ гектографическихъ оттисковъ или въ видѣ копій, полученныхъ на пишущей машинѣ при помощи переводной бумаги, ибо такіе оригиналы затираются во время набора на столько, что затѣмъ по нимъ невозможно править корректуру.

Въ буквенныхъ (алгебраическихъ) формулахъ слѣдуетъ придерживаться такого написанія, чтобы легко можно было отличить прописную букву отъ строчной, множитель отъ подстрочнаго или надстрочнаго показателя, греческій алфавитъ отъ латинскаго и русскаго, букву *n* отъ буквы *u*, *r* отъ *v* и т. д.

Статьи должны быть написаны по возможности кратко, при чемъ **анализы, опредѣленія частичнаго вѣса, опредѣленія удѣльнаго вѣса и т. п. необходимо писать исключительно въ такомъ, приблизительно, видѣ:**

Анализъ сожиганіемъ съ окисью мѣди:

I. Навѣска 0,1762 гр.: 0,3511 гр. CO_2, 0,0546 гр. H_2O; II. Навѣска 0,1944 гр.: 0,3848 гр. CO_2, 0,0589 гр. H_2O. — Навѣска 0,1264 гр.: 5,4 куб. сант. N(13°,5, 767,5 мм.). Навѣска 0,1992 гр.: 0,1636 гр. $BaSO_4$.

$C_{13}H_9SNO_5$.	Вычисл.	%		C	53,62;	H	3,09;	N	4,81;	S 11,00
	Найдено	%	I	„	54,34;	„	3,44;	„	—;	„ —
			II	„	53,99;	„	3,36;	„	5,09;	„ 11,25.

Опредѣленіе плотности пара по В. Майеру:

Навѣска вещества 0,0360 гр.; об. выт. воздуха 4,65 куб. сант. (20°, 768 мм.). $C_7H_{12}Cl_2O$. Вычисл. $M = 233$; найденн. $M = 232$.

Опредѣленіе молекулярнаго вѣса по кріоскопическому методу въ нитробензолѣ:

Навѣска вещества 0,394 гр.; растворителя 17,3 гр. Депрессія = 0°,298. $C_{23}H_{22}O_6Br_2$. Вычисл. $M = 554$; найденн. $M = 528,1$.

Опредѣленіе удѣльнаго вѣса:

Вѣсъ вещества при 0° = 0,7242 гр.; вѣсъ воды при 0° = 0,9182 гр.

„ „ „ 20° = 0,7089 гр.; $d^0_0 = 0,7887$; $d^{20}_0 = 0,7720$.

Опредѣленіе молекулярнаго лучепреломленія:

$d^{15}_4 = 0,6999$

$d^{19}_4 = 0,6966$ $n_D^{17,5} = 1,4006$. C_7H_{14} |=. Вычисл. $MR = 33,93$; найд. $MR = 34,13$.

Фамиліи иностранныхъ авторовъ надо писать всегда *по русски* и только въ сомнительныхъ случаяхъ ставить рядомъ въ скобкахъ, или въ выноскахъ фамиліи на иностр. языкѣ.

Сноски и ссылки на журналы и книги слѣдуетъ дѣлать исключительно *въ выноскахъ*, а не въ текстѣ и пользоваться для обозначенія названія журналовъ принятыми въ журналѣ сокращеніями (списокъ ихъ при семъ прилагается).

Сокращенія для кубическихъ сантиметровъ, килограммовъ, граммовъ, миллиметровъ, литровъ, калорій, температуры, вольтовъ, амперовъ и т. под. надо употреблять такія: куб. сант., кил., гр., мм., лит., кал., темп., в., амп., и т. д.; также по-русски пишутся: изо, гемъ, цисъ, трансъ, орто, мета, пара (сокращено *о.*, *м.*, *п.*); составъ растворовъ выражается такъ: $^1/_{10}$ норм. или $^1/_{10}$ н. и т. под.

Только при температурахъ, выраженныхъ **не** по Цельзію, слѣдуетъ ставить буквы Р. (Реомюръ) или Ф. (Фаренгейтъ). Температура безъ добавленія этихъ буквъ обозначаетъ градусы Цельзія.

Рисунки должны быть доставлены на отдѣльныхъ листахъ, въ вполнѣ готовомъ для воспроизведенія видѣ, исполненные тушью или черными чернилами на бѣлой *не клѣтчатой* бумагѣ или калькѣ съ четкими и возможно крупными, имѣя въ виду уменьшеніе рисунка при изготовленіи клише, надписями, цифрами и буквами. Въ рукописи слѣдуетъ точно обозначать мѣста рисунковъ.

„Рукописи и рисунки, не отвѣчающіе вышеперечисленнымъ требованіямъ, возвращаются авторамъ для исправленія“.

Для гг. авторовъ, желающихъ выдѣлить въ статьѣ отдѣльныя слова или фразы печатаніемъ инымъ шрифтомъ или разрядкой можно указать, что жирный шрифтъ (**журналъ**) отмѣчается подчеркиваніемъ два раза (или синимъ карандашомъ), курсивъ (*журналъ*) подчеркиваніемъ волнистой чертой (или краснымъ карандашемъ) и разрядка (ж у р н а л ъ) подчеркиваніемъ одинъ разъ.

Всѣ распоряженія относительно отдѣльныхъ оттисковъ слѣдуетъ дѣлать на *рукописяхъ статей*. Только тогда редакція отвѣчаетъ за ихъ исполненіе.

Корректуры иногороднимъ авторамъ высылаются въ тѣхъ случаяхъ, когда редакторъ найдетъ это возможнымъ, и исключительно въ сверстанномъ видѣ. Поправки допускаются только не требующія переверстки набора.

Употребляемыя въ журналѣ Р. Х. О. сокращенія для названія журналовъ:

Ж. Р. Х. О.	Журналъ Русскаго Физико-Химическаго Общества, часть химическая.
Ж. Р. Ф. О.	Журналъ Русскаго Физико-Химическаго Общества, часть физическая.
Am. Chem. J.	American Chemical Journal, edited by Ira Remsen, Baltimore. U. S. A.
Ann. chim. phys.	Annales de chimie et de physique. Paris.
Ar. Pth.	Archiv für experimentelle Pathologie und. Pharmakologie.
Ar.	Archiv der Pharmacie.
Ber.	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, Berlin.
R. A. L.	Atti della reale Accademia dei Lincei (Rendiconti).
Bull. Acad. Belg.	Bulletin de l'Académie Royale de belles lettres et de sciences de Belgique.
Bull.	Bulletin de la société chimique de Paris.
Cbl.	Chemisches Central-Blatt, herausgegeben von der deutschen chemischen Gesellschaft. Berlin.
Chem. News.	The Chemical News and Journal of physical science. London.
Chem. Zeitschr.	Chemische Zeitschrift.
Chem. Ztg.	Chemiker Zeitung.
C. R.	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. Paris.
Dingl. Polyt. Journ.	Dingler's Polytechnisches Journal. Augsburg.
Electr. Z.	Electrochemische Zeitschrift.
Gaz. chim. ital.	Gazzetta chimica italiana. Roma.
Jahr.	Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie. Braunschweig.
Journ. Amer. Chem. Soc.	Journal of the American Chemical Society. Easton, Pa. U. S. A.
Journ. Chem. Soc.	Journal of the Chemical Society. London.
Journ. chim. phys.	Journal de chimie physique.
Journ. phys. Chem.	The Journal of physical Chemistry.
Journ. prakt. Chem.	Journal für praktische Chemie, herausgegeben von Dr. E. von Meyer. Leipzig

Lieb. Ann.	J. Liebig's Annalen der Chemie (Annalen der Chemie und Pharmacie). Leipzig.
Mon.	Monatshefte für Chemie. Kaiserliche Akademie der Wissenschaften zu Wien.
Phil. Mag.	The London, Edinburg and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Sciences. London.
Phys. Chem. Cbl.	Physikalisch - chemisches Centralblatt.
Pogg. Ann.	Annalen der Physik.
Proc. Am. Ac.	Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences. Boston.
Proc. Chem. Soc.	Proceedings of the Chemical Society, edited by the secretaries. London.
Proc. Roy. Soc.	Proceedings of the Royal Society. London.
Rec. Pays Bas.	Recueil des travaux chimiques des Pays Bas et de la Belgique, Leide.
Rev. Chim.	Revue générale de Chimie pure et appliquée, fondée par Ch. Friedel et G. Jaubert. Paris.
Trans.	Transactions of the Royal Society of Edinburg.
Wien. Acad. Ber.	Sitzungsberichte der Academie der Wissenschaften zu Wien.
Fres. Zeit.	Zeitschrift für analytische Chemie, begründet von Fresenius. Wiesbaden.
Zeit. anorg. Chem.	Zeitschrift für anorganische Chemie.
Zeit. angew. Chem.	Zeitschrift für angewandte Chemie.
Zeit. chem. Appar.	Zeitschrift für chemische Apparatenkunde.
Zeit. Chem. Koll.	Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide.
Zeit. phys. Chem.	Zeitschrift für physikalische Chemie.
Zeit. Electr.	Zeitschrift für Electrochemie und angewandte physikalische Chemie.
Zeit	Zeitschrift für Chemie.
Zeit. physiol	Zeitschrift für physiologische Chemie.
Zeit. Biol	Zeitschrift für Biologie.
Zeit. Imm.	Zeitschrift für Immunitätsforschungen und experimentelle Therapie.

Тома, страницы, годъ обозначаются арабскими цифрами и набираются— томъ жирн. шрифтомъ, годъ курсивомъ, страница обыкн. шрифтомъ. Серія обозначается цифрой въ скобкахъ передъ томомъ; такая же цифра послѣ тома означаетъ отдѣлъ.

СОДЕРЖАНІЕ

ПЯТАГО ВЫПУСКА.

ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ. СТРАН.

Выпускъ оконченъ печатаніемъ 24 іюля 1915 года.

Journal de la Société Physico-Chimique Russe

à l'Université de Pétrograde.

Section de chimie.

Tome XLVII, № 5.

Pag.

Совѣтъ Отдѣленія Химіи Р. Ф.-Х. О. 13-го января 1911 года постановилъ:

„Печатать въ Журналѣ Общества статьи лицъ, несостоящихъ членами Общества, при условіи оплаты ими расходовъ по печатанію въ размѣрѣ восьми рубл. за каждыя четверть печатнаго листа и по 10 коп. за квадр. дюймъ изготовляемыхъ редакціей Журнала клише рисунковъ. Плата при этомъ должна быть внесена впередъ. Исключеніе составляютъ, печатаемыя безплатно, статьи практикантовъ лабораторій, находящихся въ завѣдываніи членовъ Общества“.

Редакція Журнала Русскаго Физико-Химическаго Общества имѣетъ честь увѣдомить, что брошюрованные отдѣльные оттиски статей, помѣщаемыхъ въ химическомъ отдѣлѣ Журнала, изготовляются *за счетъ авторовъ*. Желаніе о полученіи оттисковъ должно быть заявлено *на рукописи статьи*. Первые пятьдесятъ оттисковъ стоятъ безъ переверстки 1 р. 50 к. и сверхъ того по 25 к. за страницу, за дальнѣйшіе взимается стоимость бумаги и печати. Оттиски въ обложкѣ на три рубля дороже; переверстка по цѣнѣ типографіи. **Менѣе 50 оттисковъ не дѣлается.**

Согласно постановленію Отдѣленія Химіи отъ 4-го декабря 1897 г., отдѣльные оттиски высылаются гг. авторамъ съ наложеннымъ платежомъ.

Гг. члены Отдѣленія Химіи приглашаются сдѣлать членскій взносъ (12 р. городскіе и 10 р. иногородніе) за 1915 г. Денежныя письма просятъ адресовать на имя казначея Отдѣленія Химіи, **Николая Николаевича Соковнина**, въ химическую лабораторію Императорскаго Петроградскаго Университета.